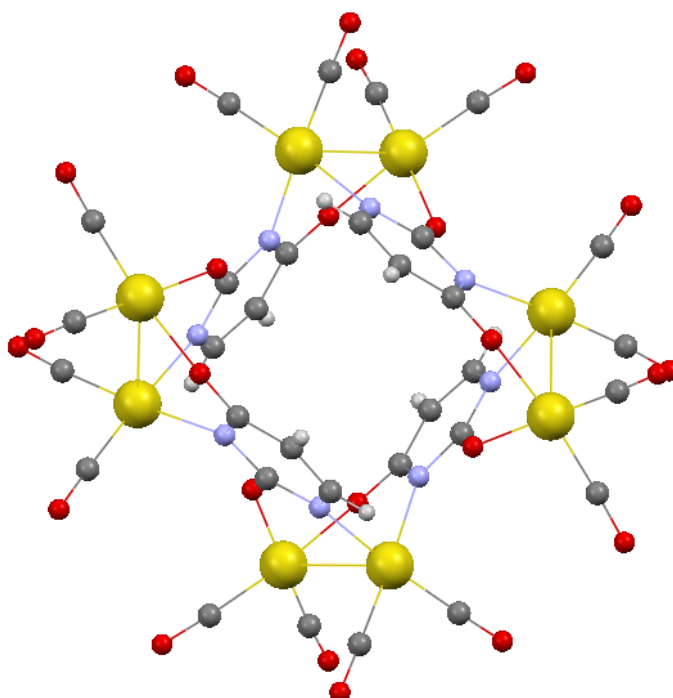


UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA



SÍNTESIS DE OLIGÓMEROS METÁLICOS CON LIGANDOS POLIDENTADOS

Trabajo final de grado dirigido por:

B. Eva Villarroja Aparicio

Cristina Tejel Altarriba

Presentado por:

Adrián Badía Rodrigo

RESUMEN (ABSTRACT)

Dado el interés que suscita la creación de nuevas estructuras metalorgánicas y, teniendo en cuenta los antecedentes descritos en nuestro grupo, se estudió la reacción de carbonilación de dos isómeros de rodio con el ligando uracilo doblemente desprotonado y 1,5 ciclooctadieno $[(\text{cod})_2\text{Rh}_2(\text{Uracilo})]_n$ ($n=2, 3$). La reacción condujo a la obtención de varios isómeros y se ha descrito la estructura molecular de tres de ellos. Se trata de un compuesto hexanuclear y dos compuestos octanucleares $[(\text{CO})_2\text{Rh}_2(\text{Uracilo})]_n$ ($n=3$ y 4). El primero de ellos presenta un armazón relacionado con uno de los compuestos diolefínicos de partida, sin embargo los otros dos presentan estructuras octanucleares con un gran cambio en su estructura respecto al compuesto de partida. La mezcla de reacción evoluciona al compuesto más estable, uno de los compuestos octanucleares cuyo esqueleto está soportado por cuatro ligandos uracilo que conforman una estructura simétrica 1-3 alternada característica de metalcalixarenos. El otro compuesto octanuclear tiene una estructura relacionada, pero carece de simetría. Se han estudiado las condiciones de reacción cuyo resultado depende del isómero de partida empleado, del tiempo de reacción, del disolvente empleado y de las condiciones de cristalización. Estas estructuras constituyen los primeros pasos en la química de coordinación del rodio con el ligando uracilo y todas ellas presentan una pequeña cavidad en su interior que les hace susceptibles de actuar como receptores de pequeñas moléculas.

Given the interest in the creation of new metal-organic structures and taking into account the background described in our group, the carbonylation reaction of two isomers of rhodium was studied with the deprotonated ligand uracil and 1,5-cyclooctadiene $[(\text{cod})_2\text{Rh}_2(\text{uracil})]_n$ ($n = 2, 3$). The reaction led to the production of various isomers and described the molecular structure of three. It is a hexanuclear compound and two octanuclear compounds $[(\text{CO})_2\text{Rh}_2(\text{uracil})]_n$ ($n = 3$ and 4). The first one has a frame associated with one of the starting diolefinic compounds, however the other two have octanuclear structures with a large change in its structure with respect to the starting compound. The reaction mixture evolves more stable compound, one of the octanuclear compounds whose skeleton is supported by four uracil ligands forming a symmetrical structure 1-3 alternately characteristic of metalcalixarenes. The other octanuclear compound has a related structure but lacks symmetry. We have studied the reaction conditions whose outcome depends on the isomer starting material employed, the reaction time, the solvent employed and the crystallization conditions. These structures are the first steps in the coordination chemistry of rhodium to the ligand uracil and all of them have a small cavity inside that makes them susceptible to act as receptors for small molecules them.

ÍNDICE

Introducción	1
Resultados y discusión	4
Síntesis y caracterización de los compuestos $[\{\text{Rh}_2(\text{cod})_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)\}_n]$ ($n = 2, 3$)	4
Estudio de la reacción de carbonilación de 1 y 2	7
$[\{\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)\}_3]$ (3)	8
Sim- $[\{\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)\}_4]$ (4)	10
Asim- $[\{\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)\}_4]$ (5)	12
Preparación de los complejos carbonilados y caracterización en disolución.	15
Estudio de la estabilidad térmica del complejo sim- $[\{\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)\}_4]$ (4)	21
Conclusiones	22
Bibliografía	23
Anexos	

ABREVIATURAS

cod: 1,5-ciclooctadieno

en: Etilendiamina

Bpy: Bpiridina

ARN: Ácido ribonucleico

UH: Uracilo monoaniónico

SPS: Solvent Purification Sistem

IR: Infrarojo

RMN: Resonancia Magnética Nuclear

HSQC: Heteronuclear Single Quantum Coherence

HMBC: Heteronuclear Multiple Bond Correlation

NOESY: Nuclear Overhauser effect spectroscopy

COSY: Correlation spectroscopy

MALDI: Matrix-assisted laser desorption ionization

Ms: Masas

v: Frecuencia

T: Transmitancia

δ : Desplazamiento

Å: Amstrong

ppm: Partes por millón

N: Normal

s: singlete

t: triplete

dd: doblete de doblete

dt: doblete de triplete

m: multiplete

br: ancho

J: Constante de acoplamiento

INTRODUCCIÓN

Los ligandos polidentados pueden ser herramientas muy útiles para la preparación de metalamacrociclos de diferentes tamaños, constituyendo los bloques de construcción que permiten el autoensamblaje de los centros metálicos de entidades moleculares bi o tridimensionales que da como resultado la estructura final¹. Entre las aplicaciones potenciales de estos compuestos se puede destacar su utilización como jaulas moleculares pudiendo actuar como receptores de aniones, cationes o moléculas neutras².

Entre los metalamacrociclos con estas características se pueden destacar un tipo de compuestos en concreto, los metalacalixarenos, que deben su nombre a B. Lippert, quien comparó las estructuras auto-ensambladas de oligómeros cíclicos de platino y paladio derivadas de nucleobases, tales como la guanina y la teofilina, con la estructura clásica del calixareno. Estos compuestos se definieron como una clase de metalaciclos en los que las entidades cis plano-cuadradas del metal, como el $\text{cis-L}_2\text{M}^{2+}$ (con $\text{M} = \text{Pt}^{2+}$ o Pd^{2+} y L = una amina u otro ligando), sustituyen a los grupos CH_2 de los calixarenos clásicos (figura 1, izda).y donde los anillos fenólicos de la estructura clásica son sustituidos por ligandos areno N-heterocíclicos imitando de esta forma las paredes del calixareno³.

Se han utilizado diferentes tipos de ligandos orgánicos para la construcción de este tipo de estructuras, entre ellos caben destacar ligandos N-heterocíclicos⁴, cuyo requisito es la presencia de dos átomos de nitrógeno con un ángulo de 120° entre ellos, como en el caso de piridina, pirimidina, 4,7-fenantrolina y 2,2'-bipiracina entre otros o 150° como por ejemplo en el anillo del imidazol⁵.

Entre este grupo de ligandos N-heterocíclicos tienen un papel importante diferentes bases pirimidínicas como uracilo o citosina⁶. De hecho, el primer compuesto al que se le asignó este nombre fue el compuesto de platino con uracilo monodesprotonado de fórmula $[(\text{en})\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{-N1,N3})]_4^{4+}$ (figura 1, izda), formado por reacción entre $[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2]$ y uracilo ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$) que dio lugar al compuesto $\text{cis-}[(\text{en})\text{PtCl}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{-N1})]$, el cual bajo condiciones de hidrólisis forma el tetrámero cíclico³. En la figura 1 se muestra la comparación del anillo de los calixarenos clásicos (izda) y de este metalcalixareno (figura 1, centro). Bases púricas⁷ como adenina, guanina o purina también han dado lugar a este tipo de compuestos.

También han cobrado una importancia especial los heterometalacalixarenos, complejos donde la combinación de metales diferentes puede conducir a la creación de estructuras de elevada

nuclearidad con propiedades supramoleculares interesantes⁸. En este sentido resulta curioso la estructura cíclica octanuclear $[\{Pt(en)-(N1-C_4H_2N_2O_2-N3)(N3-CH-N1)\}_4\{Pd-(2,2'-bpy)\}_4]$ (figura 1) capaz de actuar como sistema “*host-guest*” reteniendo en su interior 2 moléculas de agua⁹.

La interacción de nucleobases que forman parte de los ácidos nucleicos con iones metálicos tienen especial interés ya que permiten la creación de modelos capaces de reproducir el comportamiento químico de las biomoléculas y su interacción con los metales¹⁰.

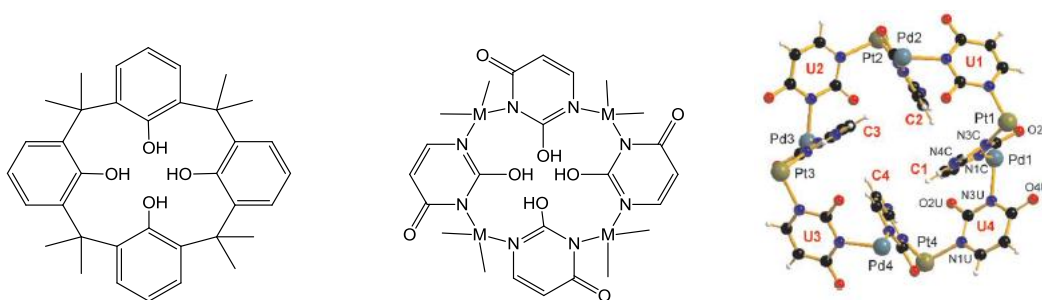


Figura 1. Esquema de la estructura básica de los calixarenos (izda). Esquema de la estructura molecular de $[(en)Pt(C_4H_3N_2O_2-N1,N3)]_4^{4+}$ (centro). Corazón de $[\{Pt(en)-(N1-C_4H_2N_2O_2-N3)(N3-CH-N1)\}_4\{Pd-(2,2'-bpy)\}_4]$ (dcha).

En nuestro grupo de investigación realizamos una primera aproximación a la química de coordinación con nucleobases empleando una base púrica como la guanina que dio lugar a la primera estructura organometálica, de rodio coordinado a guanina $[\{Rh_2(cod)_2(\mu-C_5H_3N_5O)\}_4]$, siendo el primer complejo en el que la guanina, en su forma dianiónica, se encontraba coordinada a través de cuatro átomos de nitrógeno (figura 2 dcha). La presencia de enlaces de hidrógeno es un elemento importante en la estabilización de la estructura molecular, que se mantiene en la reacción de carbonilación dando lugar a un compuesto mixto $[\{Rh_2(CO)_2(cod)_2(\mu-C_5H_3N_5O)(cod)_2\}_4]$, que mantiene el mismo armazón molecular del compuesto diolefínico de partida.



Figura 2. Molécula de Uracilo (izda) y estructura del complejo $[\{Rh_2(\mu-C_5H_3N_5O)(cod)_2\}_4]$ (dcha).

Asimismo en un trabajo previo, nuestro grupo de investigación exploró la química de coordinación de una base pirimidínica como el uracilo, biomolécula que juega un papel importante en el ARN y cuya coordinación a metales, tales como rodio o iridio, era desconocida. Como se puede apreciar en la figura 2 (parte izquierda), el uracilo presenta cuatro átomos dadores; dos átomos de nitrógeno y dos átomos de oxígeno, y tiene la posibilidad de presentarse en su forma neutra, monoaniónica o dianiónica dando lugar a diferentes modos de coordinación¹¹

Los resultados previos obtenidos en el grupo sugieren que la química de coordinación de este ligando con rodio puede conducir a situaciones estructurales distintas para la misma estequiometría y diferentes a las descritas hasta ahora y los antecedentes de su química con otros metales como platino han demostrado que se trata un ligando adecuado para actuar como eslabón en compuestos macrocíclicos tipo metal calixarenos. Por lo tanto, decidimos continuar explorando las posibles formas estructurales de complejos con este ligando variando el entorno de coordinación respecto a lo estudiado hasta ahora.

Por lo tanto nos planteamos:

- La obtención por separado de los dos isómeros del compuesto $[\{\text{Rh}_2(\text{cod})_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)\}_n]$ de rodio con en dianión uracilato, previamente descritos
- La preparación de nuevos productos con el ligando uracilato a partir de los compuestos diolefínicos de rodio ya descritos.
- Estudio del desarrollo de las reacciones llevadas a cabo para obtener y caracterizar por separado los posibles isómeros presentes y las relaciones entre ellos.
- La caracterización completa de los compuestos que se preparen y comparación de las estructuras moleculares obtenidas.
- El estudio de las distintas situaciones estructurales y posibilidad de creación de ensamblados moleculares con hueco en su interior para la retención de moléculas pequeñas.

A lo largo de este trabajo los átomos de nitrógeno se han representado de color azul intenso, los átomos de oxígeno de color rojo y los átomos metálicos en verde o amarillo, para resaltar su equivalencia en las estructuras moleculares que se describan.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS



Como se ha indicado en la Introducción, el presente trabajo contempla el uso de la forma desprotonada del ligando uracilo como bloque de construcción para la preparación de comple-

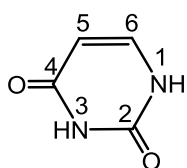


Figura 3.

jos metálicos polinucleares. Dada la relativa acidez de los dos protones del ligando neutro (figura 3) su desprotonación se ha llevado a cabo mediante el complejo $[\{\text{Rh}(\text{cod})(\mu\text{-OMe})\}_2]$, en una reacción de tipo ácido/base asociada a la eliminación de metanol y coordinación del dianión uracilato a los fragmentos metálicos ‘Rh(cod)’.

El resultado de esta reacción es muy sensible a las condiciones experimentales empleadas; en particular a la naturaleza del disolvente. En términos generales se obtienen sólidos naranjas de composición $[\{\text{Rh}_2(\text{cod})_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)\}_n]$ cuyos espectros de ^1H RMN indican que se trata de una mezcla de dos compuestos en cantidades variables. No obstante lo anterior, la preparación de forma independiente de cada uno de ellos ha sido posible gracias a un estudio sistemático de las condiciones de reacción. Así, si la reacción se lleva a cabo en una mezcla diclorometano/acetona (1/5) durante 24 horas se obtiene prácticamente puro uno de ellos: $[\{\text{Rh}_2(\text{cod})_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)\}_3]$ (**1**), mientras que si se lleva a cabo durante el mismo tiempo en acetona, el producto obtenido es mayoritariamente el segundo isómero, $[\{\text{Rh}_2(\text{cod})_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)\}_2]$ (**2**). Además, dada la menor solubilidad del complejo hexanuclear **1** en mezclas CH_2Cl_2 /hexano, los procesos de cristalización conducen sistemáticamente a monocristales correspondientes a **1**.

La figura 4 muestra la estructura molecular de **1**, la cual había sido obtenida en un trabajo previo realizado en nuestro grupo de investigación y que confirma la naturaleza hexanuclear del mismo. Tres de los átomos de rodio (en amarillo) constituyen los vértices de un triángulo en el que los ligandos uracilato actúan como los lados, coordinándose a través del átomo de nitrógeno N1 y del átomo de oxígeno O4. Los otros tres átomos metálicos (en verde) forman otro anillo más pequeño con los átomos de rodio unidos a través de los átomos de nitrógeno y oxígeno contiguos N3 y O2. Los átomos de rodio de los dos anillos forman entre sí tres unidades dinucleares idénticas ‘ $\text{Rh}_2(\text{cod})_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)$ ’. Todos los átomos de rodio se coordinan a un átomo de nitrógeno y a un átomo de oxígeno de dos aniones uracilato

distintos. Los ligando uracilato se encuentran en una conformación eclipsada y la coordinación plano-cuadrada de los átomos de rodio se completa con un ligando diolefínico 1,5-ciclooctadieno para cada uno que se encuentra en la dirección contraria a la de los dianiones.

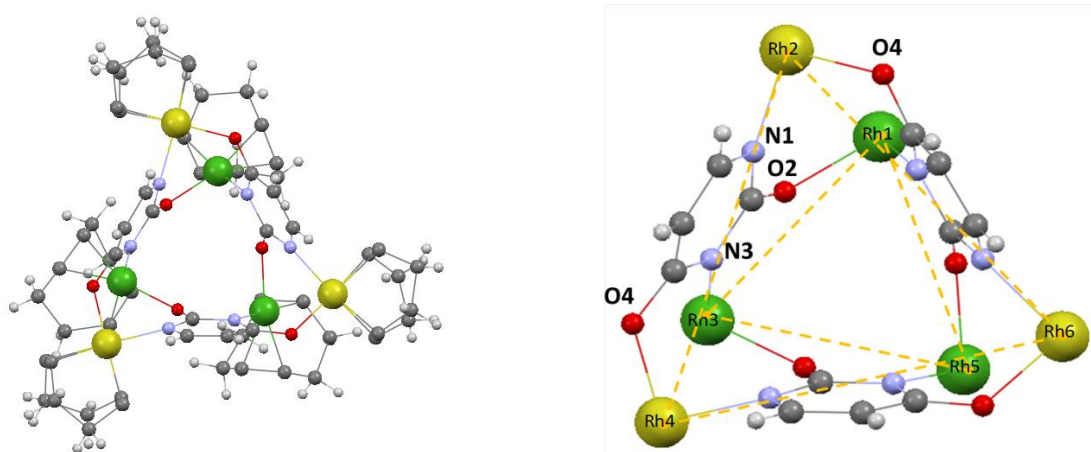


Figura 4. Estructura molecular del complejo $[Rh_2(cod)_2(\mu-C_4H_2N_2O_2)]_3$ (**1**) (izda) y detalle del corazón de la molécula (dcha).

El complejo hexanuclear **1** presenta una simetría C_3 en disolución por lo que las tres unidades ‘ $Rh_2(cod)_2(\mu-C_4H_2N_2O_2)$ ’ que constituyen el complejo son químicamente equivalentes. De acuerdo con ello, su espectro de 1H RMN muestra dos únicas señales doblete para los protones del ligando uracilato (figura 5, azul).

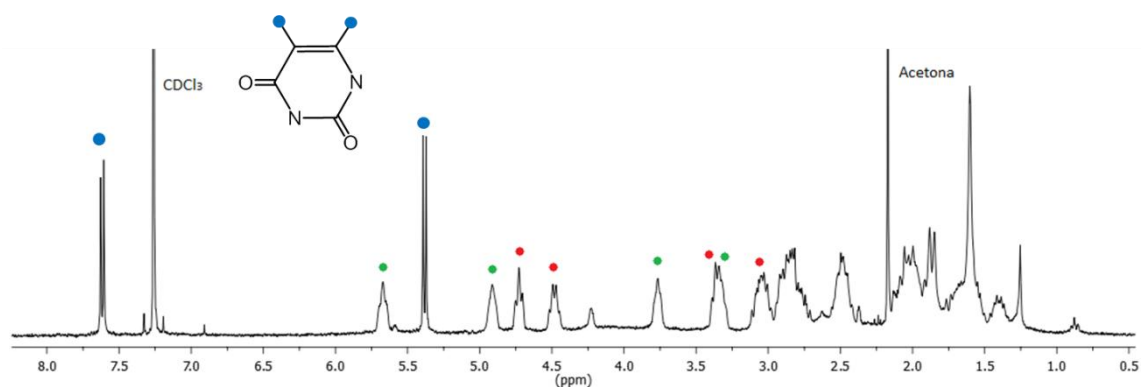


Figura 5. Espectro de 1H RMN del complejo $[Rh_2(cod)_2(\mu-C_4H_2N_2O_2)]_3$ (**1**) en $CDCl_3$ a 25 °C.

A su vez, el espectro muestra las 24 señales correspondientes a los dos ligandos ciclooctadieno inequivalentes de cada una de las subunidades ‘ $Rh_2(cod)_2(\mu-C_4H_2N_2O_2)$ ’. En la figura 5 se han marcado, además, en verde las señales correspondientes a los cuatro protones olefínicos de uno de los ligandos ciclooctadieno y en rojo las correspondientes al otro ligando cod, asignadas gracias al análisis combinado de los espectros 1H , 1H -cosy y 1H , ^{13}C -hsqc.

Por otra parte, el segundo isómero de la reacción se ha caracterizado como el complejo tetranuclear $[\{\text{Rh}_2(\text{cod})_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)\}_2]$ (**2**) de acuerdo con las medidas de peso molecular en disolución de cloroformo y con el espectro de masas (MALDI+) (parte experimental), no observándose en el mismo picos correspondientes a una nuclearidad superior. Su espectro de ^1H RMN se muestra en la figura 6, y debe presentar en disolución un elemento de simetría que hace equivalentes las dos subunidades ' $\text{Rh}_2(\text{cod})_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)$ ' que lo constituyen. Al igual que en el caso anterior, se han indicado en azul las señales doblete correspondientes a los protones del ligando uracilato y en verde/rojo las correspondientes a los protones olefínicos de los dos ligandos ciclooctadieno inequivalentes.

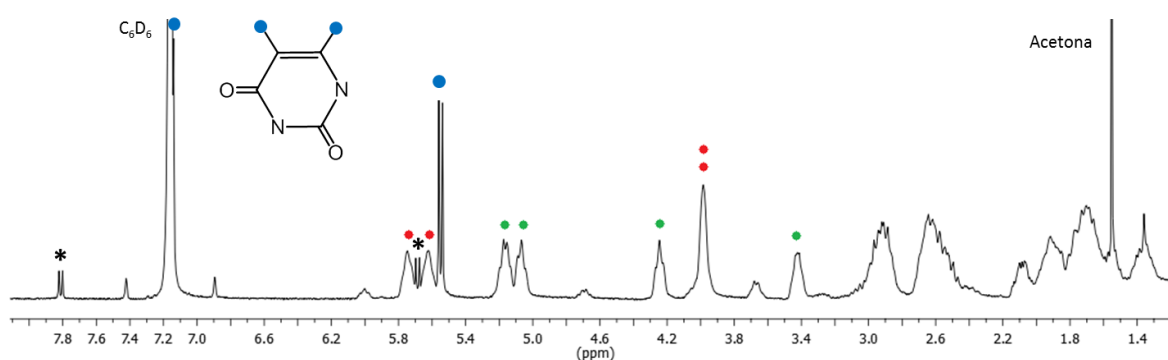


Figura 6. Espectro de ^1H RMN del complejo $[\{\text{Rh}_2(\text{cod})_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)\}_2]$ (**2**) en C_6D_6 a 25 °C. El asterisco (*) denota las señales correspondientes al complejo **1**.

De acuerdo con su nuclearidad, una estructura probable para el complejo **2** es la mostrada en la figura 7, en la que cada uno de los ligandos uracilato quelatarían a dos átomos de rodio y, a su vez, actuarían de puente entre los otros dos átomos de rodio. Para la configuración del metalaciclo de ocho eslabones ' $\text{Rh}_2(\text{NCO})_2$ ' (marcado en rojo en la figura) proponemos una disposición cabeza-cola (HT) ya que da como resultado un complejo menos congestionado que la disposición cabeza-cabeza (HH) en la que uno de los rodios se uniría a dos oxígenos y el otro a dos nitrógenos. Además, una estructura similar ha sido descrita para el complejo $[\{\text{Rh}_2(\text{cod})_2(\mu\text{-C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2)\}_2]$ (figura 7, izda.).¹²

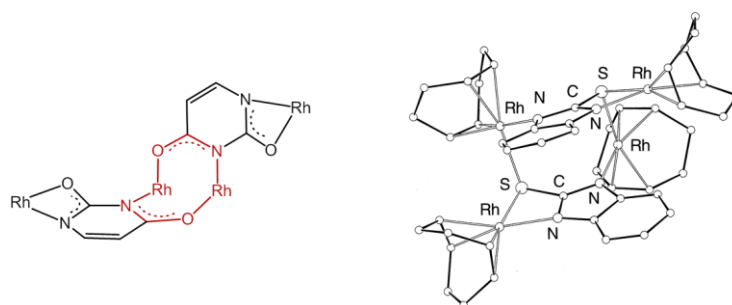


Figura 7. Esqueleto propuesto para el complejo **2** (izda.) y estructura molecular del complejo $[\{\text{Rh}_2(\text{cod})_2(\mu\text{-C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2)\}_2]$ (dcha.).

Los compuestos **1** y **2** evolucionan en disolución, de modo que partiendo de disoluciones de cualquiera de los dos compuestos puros, se obtienen mezclas de ambos (figura 8). La proporción de las dos especies en la mezcla y la velocidad de isomerización dependen del disolvente empleado. El compuesto **2** evoluciona rápidamente en todos los disolventes incluso a 0 °C, sin embargo la evolución de **1** en **2** es más lenta, sobre todo a baja temperatura.

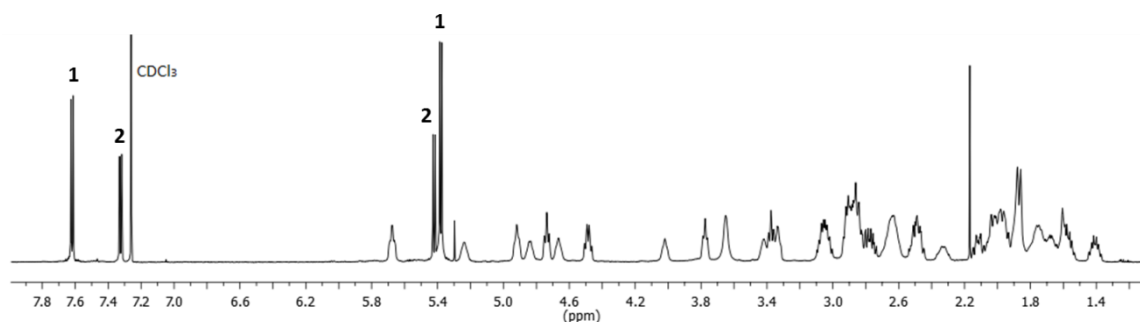


Figura 8. Espectro de ^1H RMN de la mezcla en equilibrio de los complejos **1** y **2** obtenida tras disolver **1** en CDCl_3 a 25 °C.

La rápida isomerización del complejo **2** en **1** unida a su mayor solubilidad en la mayor parte de disolventes empleados ha imposibilitado la obtención de monocristales adecuados para su estudio por difracción de Rayos X. Sin embargo, la solubilidad relativa se invierte en acetona, disolvente en el que **1** es algo más soluble que **2**, lo que permitió obtener de forma mayoritaria el complejo **2** en este disolvente.

ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE CARBONILACIÓN DE **1** Y **2**

Una vez obtenidos los complejos hexanuclear y tetranuclear de rodio anteriormente descritos el siguiente objetivo fue el estudio de su reacción de carbonilación. El desplazamiento de 1,5-ciclooctadieno con monóxido de carbono puede permitir la obtención de estructuras moleculares de igual o mayor nuclearidad que podrían conducir a la formación de huecos de mayor tamaño en su interior.

La interconversión en disolución de los complejos diolefínicos preparados, puede sugerir que el resultado de la reacción de carbonilación sea independiente del producto de partida empleado. Sin embargo, ello dependerá de la velocidad relativa entre la reacción de carbonilación y la de isomerización. En cualquier caso, las reacciones resultaron ser muy complejas y los productos de las mismas dependen no sólo del precursor empleado (**1** o **2**), sino del disolvente, del tiempo de reacción y de las condiciones de cristalización, pudiéndose detectar la presencia de un gran número de compuestos de los que se han podido caracterizar

completamente tres de ellos. Para mayor claridad en la exposición se describirán en primer lugar las estructuras moleculares de los tres compuestos caracterizados y a continuación se explicarán las condiciones en las que se han obtenido y su comportamiento en disolución. Se trata de tres isómeros, uno de ellos hexanuclear y los otros dos octanucleares.

$[\{\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)\}_3] \text{ (3)}$

La estructura molecular del complejo **3**, que se muestra en la figura 9 (izda.), presenta a simple vista un esqueleto hexanuclear similar al del compuesto diolefínico **1** (figura 4), en la que tres átomos de rodio (señalados en verde) forman un triángulo de unos 4,6 Å y los otros tres (señalados en amarillo) otro triángulo de unos 7,5 Å lado. Sin embargo, un análisis más detallado indica que los esqueletos de **1** y **3** no son exactamente iguales ya que mientras que en el complejo **1** los tres rodios marcados en amarillo se unen a un átomo de nitrógeno y a uno de oxígeno (figura 9, dcha.) en el complejo **3** uno de ellos se coordina N,O (Rh4), otro N,N (Rh2) y otro O,O (Rh6). Ello es consecuencia de que uno de los ligandos uracilato en el complejo **3** (marcado con un círculo en la figura) se encuentra girado 180 ° respecto del mismo en el complejo **1**. Este giro no solo altera la coordinación de los rodios marcados en amarillo, sino también la de los rodios marcados en verde. Así, en el complejo **1**, el metalaciclo central de doce eslabones sigue la secuencia ‘Rh(OCN)Rh(OCN)Rh(OCN)’ mientras que en el complejo **3** esta secuencia es ‘Rh3(OCN)Rh5(NCO)Rh1(OCN)’.

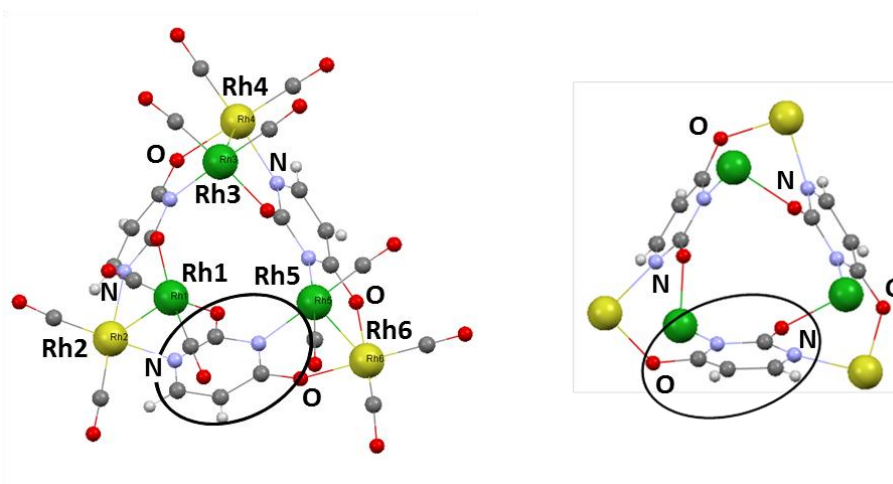
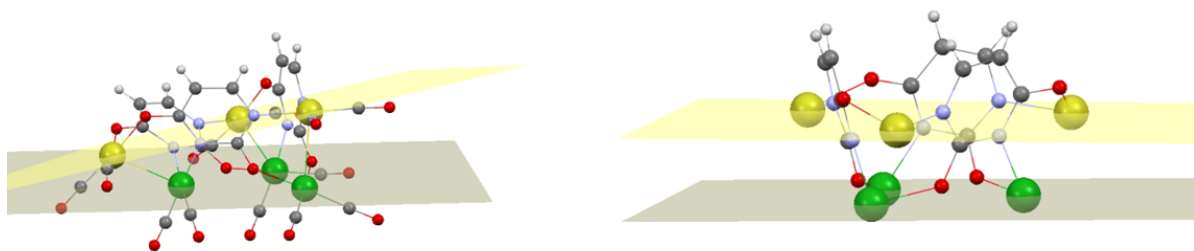


Figura 9. Estructura molecular del complejo $[\{\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)\}_3] \text{ (3)}$ (izda.) y esqueleto del complejo diolefínico $[\{\text{Rh}_2(\text{cod})_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)\}_3] \text{ (1)}$ (dcha.).

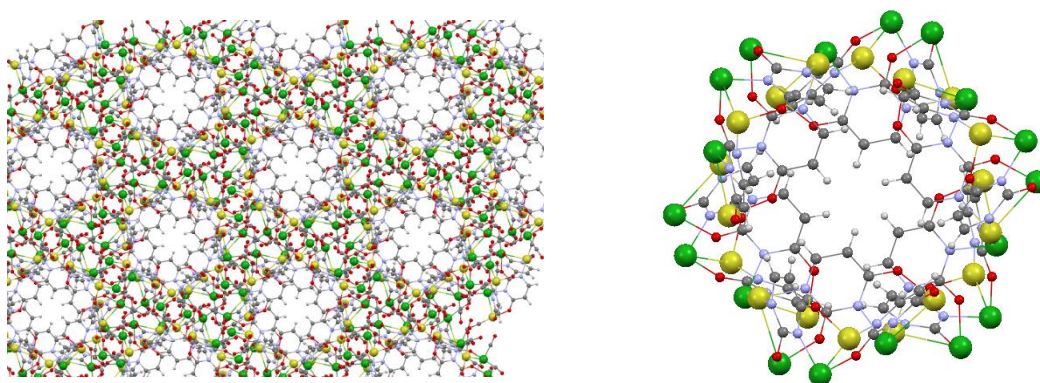
En otras palabras, mientras que en **1** todos los rodios se unen a un átomo de nitrógeno y a uno de oxígeno, en el complejo **3**, dos de ellos (Rh3 y Rh4) se coordinan O,N; otros dos (Rh1 y Rh6) lo hacen O,O y los dos restantes (Rh2 y Rh5) lo hacen N,N.

Otra diferencia estructural entre **1** y **3** hace referencia a la posición relativa de los triángulos formados por los átomos de rodio, que son paralelos en el primer caso y se cortan con un ángulo de unos 20 ° en el segundo como se aprecia en la figura 10.



*Figura 10. Disposición relativa de los dos planos formados por los átomos de rodio en los complejos **3** (izda) y **1** (dcha).*

Por último, la figura 11 muestra el empaquetamiento del compuesto **3**, en el que varias unidades hexanucleares se asocian entre sí con los grupos CO dirigidos hacia el exterior y los ligandos uracilato se encuentran hacia el centro, generando un pequeño hueco en su interior. En la parte derecha de la imagen se muestra un detalle de la agrupación formada en la que se han omitido los grupos CO, para mayor claridad.



*Figura 11. Empaquetamiento del compuesto $[\{Rh_2(CO)_4(\mu-C_4H_2N_2O_2)\}_3]$ (**3**) a lo largo del eje *c* (izda.) y agrupación que se repite omitiendo los grupos carbonilo(dcha).*

En el anexo figuran las distancias y ángulos más representativos de este compuesto, aunque hay que precisar que esos datos no son muy exactos debido a la baja resolución de la determinación estructural debido a la mala calidad de los cristales.

La figura 12 muestra una región seleccionada del espectro de 1H RMN en el que claramente se aprecia la inequivalencia de los tres ligandos uracilato, observándose los seis dobletes esperados. Los tres que se encuentran desplazados a bajo campo muestran un desdoblamiento adicional debido al acoplamiento con el núcleo de rodio activo (^{103}Rh) con una pequeña constante de acoplamiento de 1 Hz, por lo que deben de corresponder a los protones H^6 de los

ligandos, ya que se encuentran a tres enlaces del rodio (mientras que los H⁵ se encuentran a cuatro enlaces).

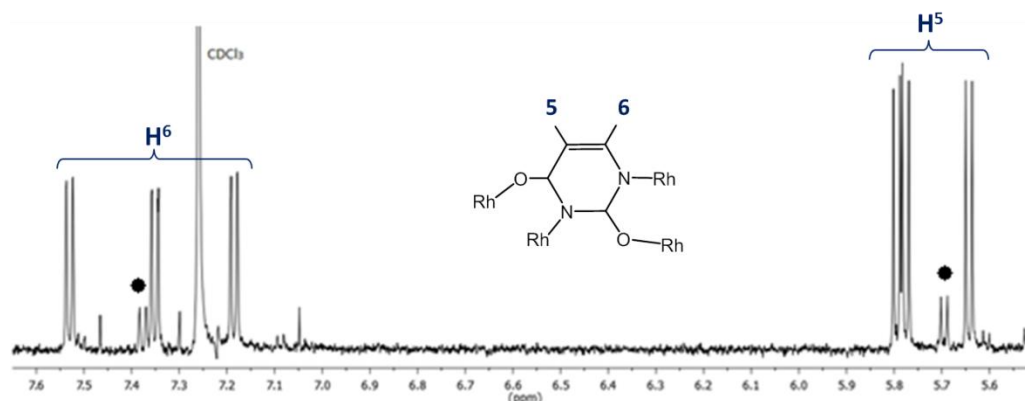


Figura 12. Espectro de ¹H RMN de [$\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)$]₃ (**3**) en CDCl_3 a 25 °C.

Debido a que no se consiguió una muestra completamente pura, en el espectro se observan dos señales a 7.38 y 5.70 ppm (señaladas con un círculo negro) correspondientes al compuesto **4** que se describirá a continuación. La asignación completa de las señales se llevó a cabo mediante los experimentos bidimensionales ¹H, ¹H-cosy y ¹H, ¹³C-hsqc que figuran en el anexo 4. Asimismo en el espectro de masas (MALDI +) (ver parte experimental) se observó un pico a 1171,2 con una intensidad relativa de 18,42% cuya relación carga/masa corresponde a $[\text{Rh}_6(\text{C}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2)_3(\text{CO})_8]^+$ que está de acuerdo con la estructura molecular descrita.

Sim- $[\{\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)\}_4]$ (**4**)

La estructura molecular del complejo del título muestra en la figura 13 (izda) mientras que el esqueleto octanuclear se ha detallado a la derecha de la misma. Se observa claramente que este compuesto carbonilado ha cambiado completamente la forma arquitectónica respecto al compuesto hexanuclear anteriormente comentado. En este caso, el complejo muestra una estructura tipo metal calixareno, que puede relacionarse con el compuesto de Lippert¹⁰ $[\{\text{Pt}(\text{en})\text{-(N1-U-N3)(N3-CH-N1)}\}_4\{\text{Pd}\text{-(2,2'-bpy)}\}_4]$ comentado en la Introducción.

En la estructura del complejo, cuatro aniones uracilato puentean a ocho átomos de rodio de tal manera que cuatro de ellos (Rh1, Rh1', Rh3 y Rh3') se unen a dos átomos de oxígeno y los otros cuatro (Rh2, Rh2', Rh4 y Rh4') a dos átomos de nitrógeno. Éstos últimos se encuentran en un plano y forman un cuadrado de 5,95 Å de lado (figura 13, dcha.), distancia del mismo orden que la descrita en el compuesto de platino. Dos de los átomos de rodio (Rh3, Rh3') así como dos de los ligandos uracilato se encuentran por encima de este plano, mientras que los otros dos átomos de rodio (Rh1 y Rh1') así como los otros dos ligandos se encuentran por

debajo del mismo (figura 13, dcha.) siendo la distancia entre ellos de 8,5 Å, ligeramente superior a la del compuesto de Lippert. Los átomos de rodio que se encuentran fuera del plano (Rh1, Rh1', Rh3 y Rh3') presentan geometrías plano cuadradas ideales, sin embargo los átomos metálicos del plano ecuatorial (Rh2, Rh2', Rh4 y Rh4') presentan desviaciones con ángulos N1-Rh-N3 más cerrados, lo cual viene impuesto por la geometría final del sistema.

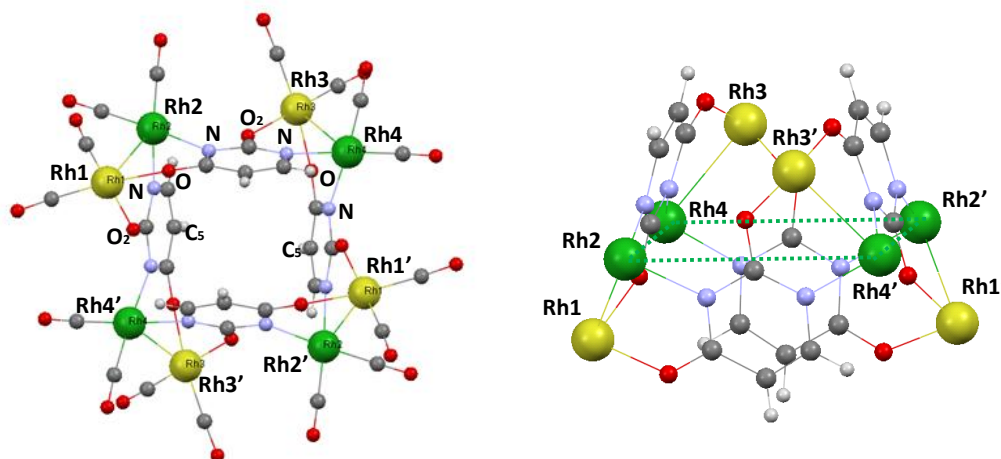


Figura 13. Estructura molecular del complejo $\text{sim-}[\{\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)\}_4]$ (**4**) (izda.) y detalle del corazón de la misma (dcha.).

Los aniones uracilato que se encuentran en los lados opuestos de la caja formada no son totalmente paralelos, siendo superior la distancia entre los átomos de oxígeno O2 (6,34 Å) que la que separa los átomos de carbono C5 (4,19 Å) enfrentados entre sí.

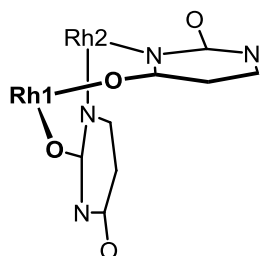


Figura 14.

Se puede considerar también, que esta estructura está formada por cuatro subunidades dinucleares idénticas ' $\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)$ ' con una disposición del metalaciclo ' $\text{Rh}(\text{NCO})_2\text{Rh}$ ' lo que conduce a que uno de los rodios se coordine O,O (Rh1) y el otro N,N (Rh2). La distancia intermetálica en la misma es de 2,91 Å, lo que sugiere cierta interacción entre ellos.

En la figura 15 se observa como el compuesto **4** se apila a lo largo del eje z con una distancia de 8,52 Å entre las unidades que se repiten, dando lugar a una estructura con canales típica de los metalcalixarenos, que sugieren la posibilidad de que puedan atrapar moléculas pequeñas CO_2 , N_2 o H_2 , sin embargo, el hueco que dejan es pequeño.

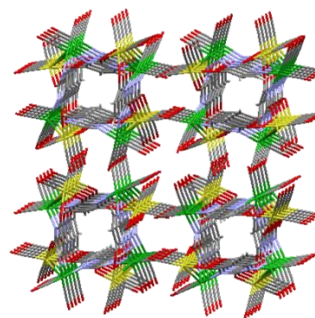


Figura 15. Empaquetamiento cristalino del complejo **4** a lo largo del eje b.

La estructura octanuclear que se acaba de describir presenta un eje de simetría impropio S_4 que hace equivalentes los 4 aniones uracilato, y de acuerdo con esta simetría, su espectro de ^1H RMN (figura 16) es muy sencillo y presenta únicamente dos señales: una señal doblete de doblete a 7.38 ppm, correspondiente al protón H^6 con un acoplamiento de 1 Hz con el átomo de rodio y una señal doblete a 5.70 ppm para H^5 .

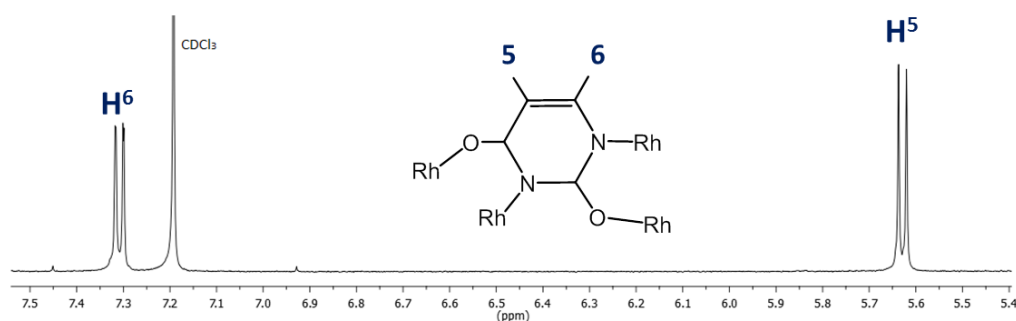


Figura 16. Espectro de ^1H RMN de $\text{sim-}[\{\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)\}_4]$ (**4**) en CDCl_3 a 25 °C.

La asignación de las señales de los carbonos del ligando uracilato fue llevada a cabo mediante el espectro bidimensional $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -hsqc (Anexo 2). La señal correspondiente al átomo de carbono C^6 , el que se encuentra en posición orto respecto al átomo de nitrógeno N1, está desplazado a campos muy bajos lo que refleja un fuerte desapantallamiento.

El espectro de masas de **4** presenta un pico de intensidad relativa 100% que corresponde a la especie $[\text{Rh}_7(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)_4(\text{CO})_{13}]^+$, este pico debe de proceder de la pérdida de un fragmento $\text{Rh}(\text{CO})_2$ y un grupo CO adicional, fragmentaciones que son habituales en los compuestos carbonilados.

Asim- $[\{\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)\}_4]$ (5**)**

La estructura molecular del último de los isómeros que pudimos caracterizar en la reacción de carbonilación de los compuestos diolefínicos se muestra en la figura 17, si bien a diferencia de los anteriores no pudo aislarse como un complejo puro.

Al igual que en el caso del complejo **4**, se trata de un complejo octanuclear constituido por cuatro subunidades dinucleares ' $\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)$ '; en dos de ellas el metalaciclo presenta una disposición ' $\text{Rh}(\text{NCO})_2\text{Rh}$ ' (parejas Rh4,Rh3 y Rh7,Rh8) y en las otras dos ' $\text{Rh}(\text{NCO})(\text{OCN})\text{Rh}$ ' (parejas Rh1,Rh2 y Rh5,Rh6). Nótese que en el complejo simétrico **4** las cuatro subunidades eran idénticas con una configuración ' $\text{Rh}(\text{NCO})_2\text{Rh}$ ' para los ligandos puente. En términos de coordinación, los rodios Rh1, Rh2, Rh5 y Rh6 se coordinan N,O, Rh3 y Rh8 lo hacen O,O mientras que Rh4 y Rh7 lo hacen N,N.

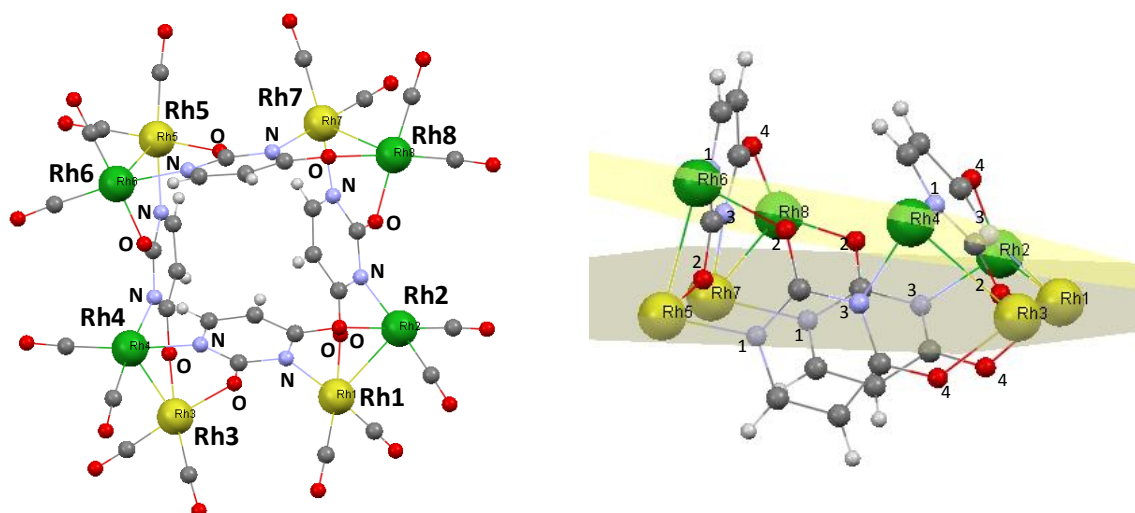


Figura 17. Estructura molecular del complejo Asim- $[\{Rh_2(CO)_4(\mu-C_4H_2N_2O_2)\}_4]$ (**5**) (izda.) y detalle del corazón de la misma (dcha.).

A su vez, esta disposición de los ligandos puente hace que los rodios marcados en amarillo (figura 17, dcha.) se encuentren en un plano mientras que los marcados en verde se encuentren en otro, formando un ángulo entre planos de unos 17° . En ambos casos, los cuatro átomos incluidos en cada uno de los planos se encuentran en una forma aproximadamente rectangular con lados de una media de $4,8 \text{ \AA}$ y $7,5 \text{ \AA}$. Una representación esquemática de ambos metalaciclos se muestra en la figura 18.

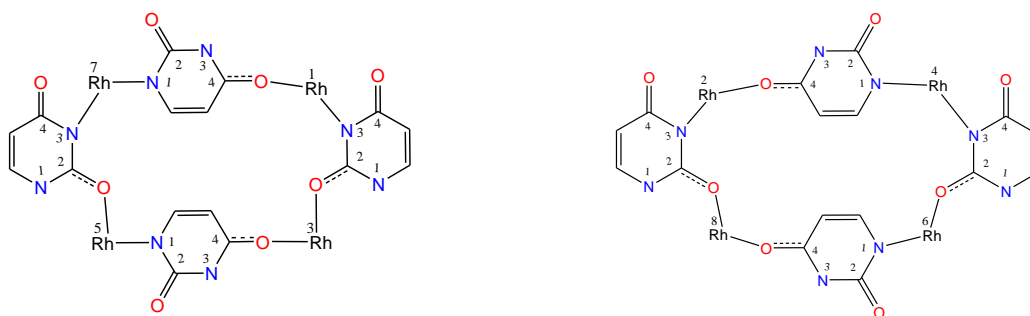


Figura 18. Metalaciclos que constituyen el complejo **5**.

Los ligandos uracilato se encuentran en una posición alternada del mismo modo que en el compuesto **4** pero, en este caso, se sitúan enfrentados hacia el mismo lado, es decir el átomo de nitrógeno de la posición 1 de un anión uracilato se encuentra enfrente del correspondiente átomo de nitrógeno de la posición 1 del anión al que se encuentra enfrentado y el átomo de nitrógeno de la posición 3 enfrente del átomo de nitrógeno de la posición 3, no girados 180° uno respecto al otro; estos anillos tampoco son paralelos en **5**, presentando distancias entre los átomos de carbono de la posición 5 enfrentados, inferiores a las distancias de los átomos de oxígeno de la posición 4

Si se comparan las estructuras de los dos compuestos octanucleares **4** y **5**, se puede observar que ambos tienen un fragmento ' $\text{Rh}_6(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)_2$ ' común y se diferencian en la orientación relativa de una unidad dinuclear $[\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)_2]$ con disposición relativa RhN1N3-RhO2O4 (señalada en morado en la figura 19) en uno respecto al otro.

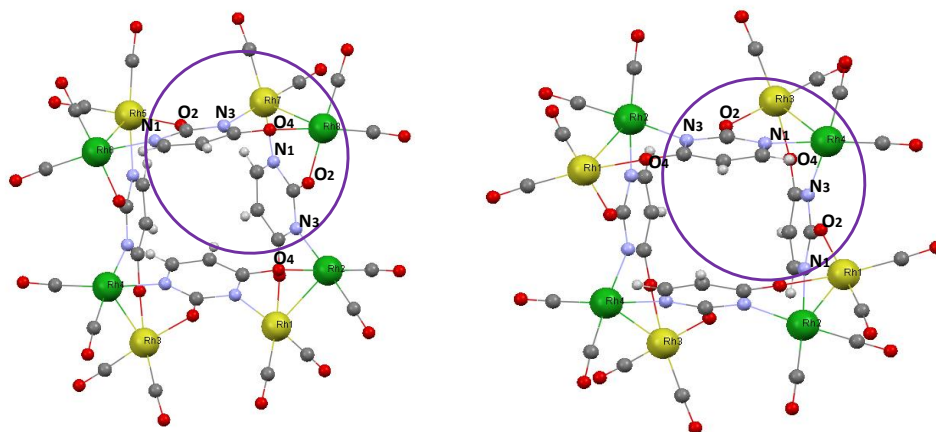


Figura 19. Diferencia en la orientación relativa de la unidad dinuclear en **5** (izda) y **4** (dcha).

La estructura del complejo octanuclear asimétrico cis-dicarbonilo no presenta cambios importantes en cuanto a las distancias Rh-N pirimidínicos y Rh-O respecto a su análogo simétrico, sin embargo ningún átomo metálico alcanza una situación plano-cuadrada ideal (90°) (tabla 3, anexos). Este hecho debe de estar íntimamente relacionado con la ausencia de simetría del sistema, dando lugar una estructura congestionada, desde el punto de vista estérico.

Al igual que en el caso del complejo **4**, el compuesto **5** presenta un apilamiento a lo largo del eje z y se observa la formación de canales en su estructura (figura 20).

Estos canales presentan un tamaño superior al que mostraba el complejo **4**, llegando a albergar moléculas de tamaño relativamente grande como diclorometano de cristalización.

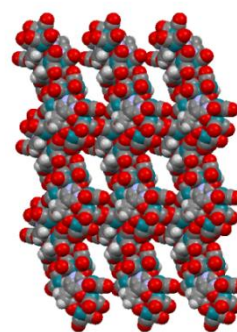


Figura 20. Empaquetamiento cristalino del complejo **5** a lo largo del eje a.

Como se ha comentado al principio de este apartado no se consiguieron muestras limpias de este compuesto para poder caracterizarlo completamente en disolución, por lo que sólo se dispone del espectro de ^1H RMN de una muestra enriquecida que se muestra en la figura 21. En dicho espectro se observan las señales del compuesto **5** (en marrón) junto con las del complejo **3** (en verde), las correspondientes a **4** (en negro). Además, se observa que casi en la

misma posición aparecen las señales de otro producto que no se ha podido caracterizar (en rojo) (Espectro ^1H ^1H COSY en anexo 5).

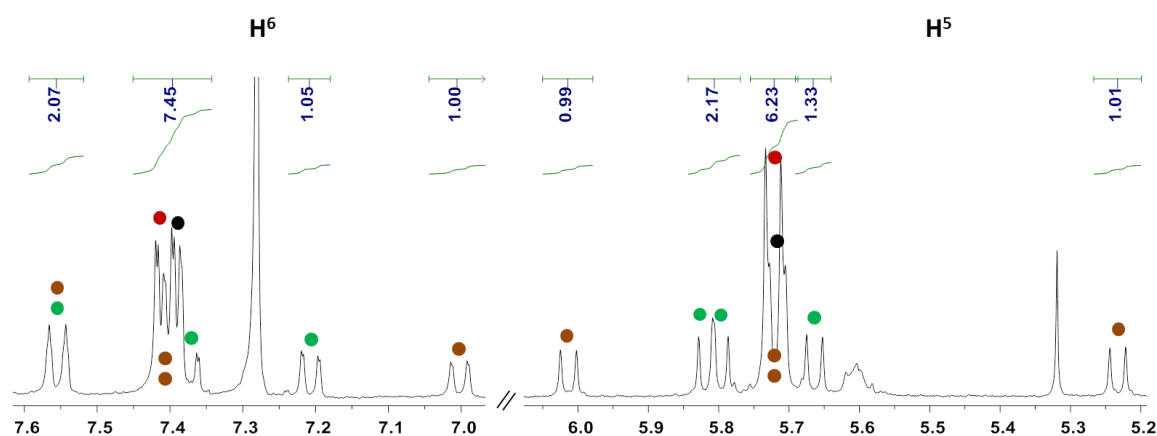


Figura 21. Espectro de ^1H RMN de la mezcla de reacción mostrando los complejos **3** (verde), **4** (negro) y **5** (marrón) en CDCl_3 a 25 °C. En rojo se indican las señales de un cuarto isómero.

Respecto del complejo **5**, sólo se observan claramente dos señales a 7,53 (que coincide con la señal a campo más bajo de **3**) y 6,98 ppm para H^6 y otras dos a 5,99 y 5,21 ppm para H^5 . Sin embargo, la ausencia de elementos de simetría en el compuesto **5**, debería conducir a cuatro señales para cada uno de los protones del ligando orgánico en su espectro ^1H RMN, por lo que muy probablemente las señales que faltan se encuentren solapadas con las correspondientes a **4** (negro) y el nuevo isómero (rojo). No obstante, no se puede descartar que el cristal seleccionado corresponda a una especie muy minoritaria que no se detecte claramente en el espectro, pero no lo consideramos probable.

Preparación de los complejos carbonilados y caracterización en disolución.

La reacción de carbonilación del compuesto **1** se estudió por espectroscopía de ^1H RMN en CDCl_3 . En la figura 22 se muestran algunos espectros de ^1H RMN seleccionados (en el anexo 3 se muestran los espectros completos). Se puede deducir, que el desplazamiento de las diolefinas por monóxido de carbono es rápido y completo, no detectándose especies parcialmente carboniladas en CDCl_3 . Por otra parte, se observa la aparición de las señales correspondientes al complejo hexanuclear **3** (en verde) desde el primer momento de la reacción, cuando todavía no han desaparecido las señales del compuesto de partida (indicadas en naranja). Al comienzo de la reacción aparecen también las señales señaladas en azul, cuya posición coincide con las correspondientes al compuesto octanuclear **4**, pero se trata de señales anchas cuya forma cambia a lo largo del experimento y deben de corresponder a más de un compuesto. La poca resolución de esas señales no permite concluir si el compuesto **4**

está presente desde el primer momento de la reacción, pero es el producto al que evolucionan el resto de los productos presentes en la mezcla figura (d). En cualquier caso, lo que se puede afirmar es que las señales que aparecen en esa zona corresponden a más de un compuesto.

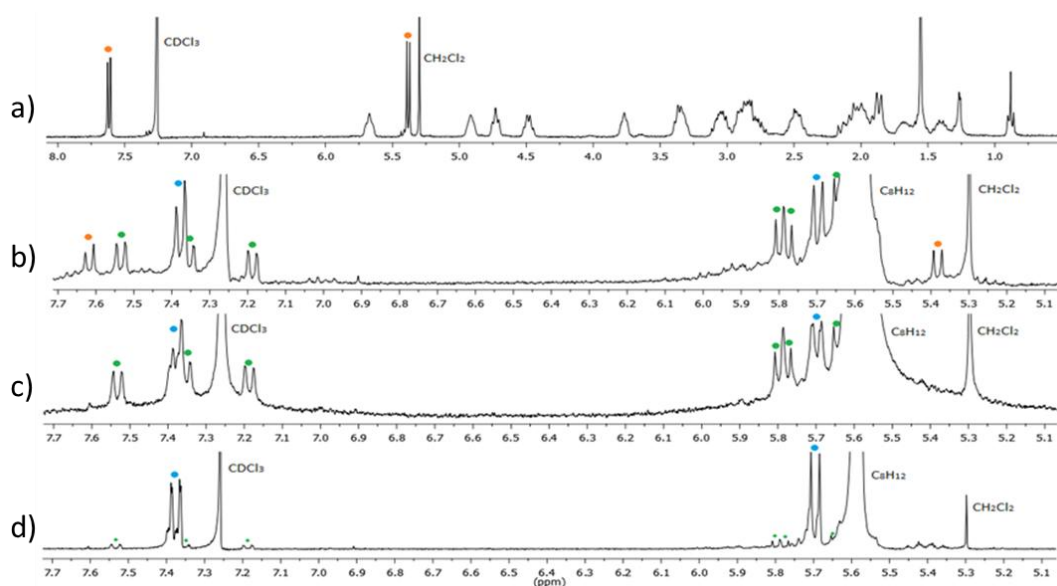


Figura 22. Espectros de ^1H RMN de la reacción de **1** con monóxido de carbono mostrando: a) complejo **1**, b) a los 10 min, c) tras 1h y d) tras 24 horas de reacción en CDCl_3 a 25 °C. Código de color: **1** (naranja), **3** (verde), **4** (azul).

Por otra parte, al llevar a cabo la reacción de carbonilación del compuesto hexanuclear **1** a escala preparativa en diclorometano durante 24 horas, el espectro de ^1H RMN del bruto de reacción (figura 23) mostró que la evolución hasta el producto final no se completó en estas condiciones, incluso se detectó alguna especie adicional (señales en morado, correspondientes a tres uracilatos distintos asignados mediante experimentos bidimensionales $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -cosy). El producto mayoritario de la mezcla es el complejo hexanuclear **3** (en verde) y la cristalización de esta mezcla en diclorometano/ hexano a 5 °C conduce a la obtención de materia cristalina enriquecida en este compuesto, aunque no analíticamente puro.

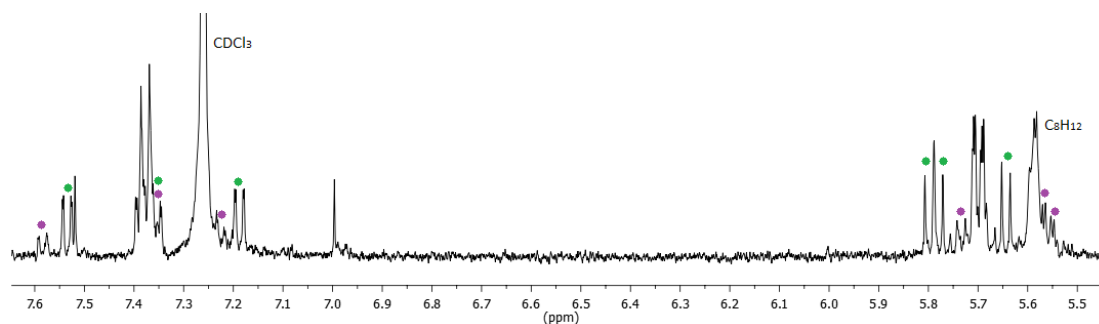


Figura 23. Espectro de ^1H RMN en CDCl_3 a 25 °C del crudo de la reacción de **1** con monóxido en CH_2Cl_2 tras 24 horas. En verde se indican las señales correspondientes a **3** y en morado las de una nueva especie.

El aumento del tiempo de reacción a 48 horas, la evaporación de diclorometano, adición de hexano en presencia de monóxido de carbono y posterior enfriamiento durante 24 horas a 5°C condujo a la obtención de un sólido marrón rojizo cuyo espectro se muestra en la figura 24 (a). La cristalización de este sólido mediante la difusión lenta de hexano sobre una disolución en diclorometano condujo a la obtención del compuesto octanuclear **4** puro cuyo espectro se muestra en la figura 24(c).

En la figura 24 (a) se muestra la ampliación de la señal que sale a campo más bajo del espectro ^1H RMN del sólido inicial obtenido (en azul) y se compara con la del compuesto **4** (en negro), observándose que consiste en una mezcla de **4** con otro compuesto para el cual la señal del protón H^6 sale ligeramente desplazada a campo más bajo.

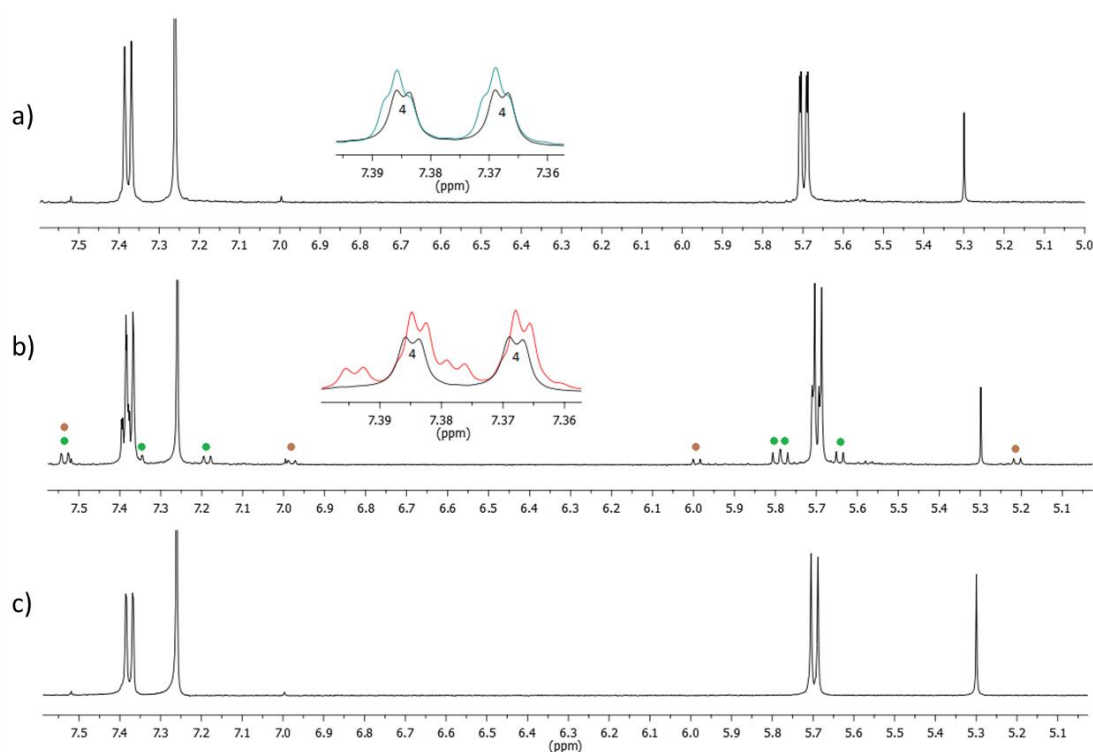


Figura 24. Espectros de ^1H RMN de a) sólido obtenido en la reacción de **1** con CO durante 24h. b) sólido obtenido en la reacción de **2** con CO durante 24h. c) compuesto **4** obtenido por recrystalización de los anteriores.

La repetición de estas condiciones de reacción partiendo de disoluciones del compuesto tetranuclear diolefínico **2**, conduce a resultados ligeramente distintos. La carbonilación durante 48 horas y precipitación en hexano en atmósfera de CO condujo a un sólido cuyo espectro se muestra en la figura 24 (b), donde se detalla la señal ampliada (en rojo) respecto a la del compuesto **4**, que refleja la presencia de otras tres señales aparentemente distintas, que no coinciden con la señalada en la figura 24 (a) para la reacción de carbonilación de **1**. Por otra parte, se observan señales minoritarias del compuesto hexanuclear **3** (marcado en verde)

y del compuesto octanuclear **5** (marcado en marrón). La cristalización de esta mezcla condujo a la obtención del compuesto octanuclear **4** como un sólido cristalino.

Por otra parte, si la reacción de carbonilación de **2** se finaliza a las 24 horas, la cristalización en diclorometano/hexano de la disolución resultante condujo una mezcla de al menos todos los compuestos descritos (**3**, **4** y **5**). No obstante, la cristalización de esta mezcla mediante la lenta difusión de hexano sobre una disolución concentrada en diclorometano condujo a la obtención cristales de color verde del compuesto hexanuclear **3** y materia cristalina formada fundamentalmente por el compuesto octanuclear **4**. Los cristales se pudieron separar debido a su mayor densidad y menor solubilidad en hexano frío pero el sólido obtenido no es completamente puro, estando algo contaminado por **4**. Sin embargo, se pudo separar un monocristal adecuado que permitió su estudio por difracción de rayos X.

Es interesante indicar que tiempos inferiores de reacción permiten aumentar la proporción del compuesto octanuclear asimétrico **5** en la mezcla, que tras cristalización, conduce a una muestra más enriquecida en este compuesto (figura 21), de la que se pudo separar un monocristal adecuado para su estudio que nos permitió su caracterización.

Una de las diferencias más significativa de la carbonilación de **1** y **2** es precisamente la obtención de proporciones significativas del compuesto **5** en el segundo caso. La otra diferencia es la presencia en sus espectros de ^1H RMN de las señales correspondientes a un nuevo compuesto a 7,39 y 5,71, cuya proporción aumenta de forma significativa si la reacción se lleva a cabo en acetona o en metanol (figura 25). Se trata de un compuesto de color morado (indicado en rojo en la figura 25), que debe de corresponder a una especie con un solo tipo de ligandos uracilato, que evoluciona también al compuesto octanuclear **4**, y del que no han podido obtenerse monocristales para su caracterización.

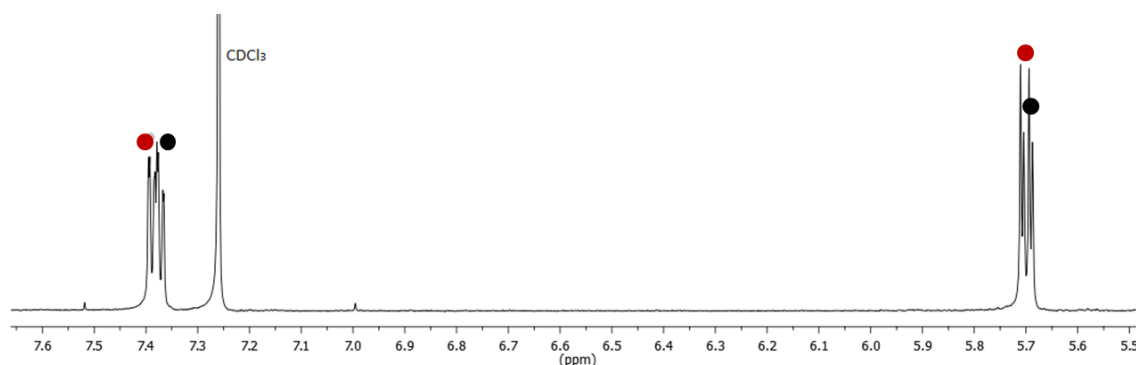


Figura 25. Espectro de ^1H RMN del sólido obtenido de la reacción de **2** con CO en acetona en CDCl_3 a 25 °C

Todos los productos carbonilados descritos evolucionan a la especie más estable que debe de ser el compuesto octanuclear simétrico **4**. A diferencia de los compuestos diolefínicos **1** y **2** la

velocidad de isomerización es muy lenta y no se han detectado procesos de interconversión entre ellos. Esto está de acuerdo con las relaciones estructurales entre ellos, que exigen la ruptura de varios enlaces para su transformación en el producto final. La velocidad de isomerización varía en función del disolvente y aumenta en presencia de monóxido de carbono. Por otra parte, trabajar con disoluciones concentradas facilita la obtención de productos intermedios, que cristalizan antes de llegar a isomerizarse.

Por último, se comentan a continuación los estudios preliminares sobre la preparación y caracterización del compuesto $[\{\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{cod})(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)\}_4]$ (**6**) que todavía no se han concluido completamente. El análisis de las disoluciones procedentes de los procesos de cristalización nos han permitido observar que cuando el ligando 1,5-ciclooctadieno se encuentra en exceso es capaz de sustituir parcialmente a algunas moléculas de monóxido de carbono y entrar de nuevo en la esfera de coordinación del metal. La complejidad de las mezclas resultantes dificultó su análisis por espectroscopía de RMN. Sin embargo, estas mezclas evolucionan a lo largo del tiempo, dando lugar a una gran simplificación de sus espectros de ^1H RMN que conducen finalmente a una especie mayoritaria con un doblete de doblete a 7,44ppm y un doblete a 5,49 ppm para los protones del ligando uracilato (anexo).

El estudio por difracción de rayos X de uno de los pocos monocristales obtenido a partir de una de estas mezclas de cristalización permitió conocer la estructura molecular del compuesto $[\{\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{cod})(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)\}_4]$ que se muestra en la figura 26 y presenta un armazón molecular idéntico al de del compuesto octanuclear simétrico **4**. En este caso, las moléculas de monóxido de carbono de los átomos de rodio que se encuentran fuera del plano han sido reemplazadas por moléculas de 1,5 ciclooctadieno.

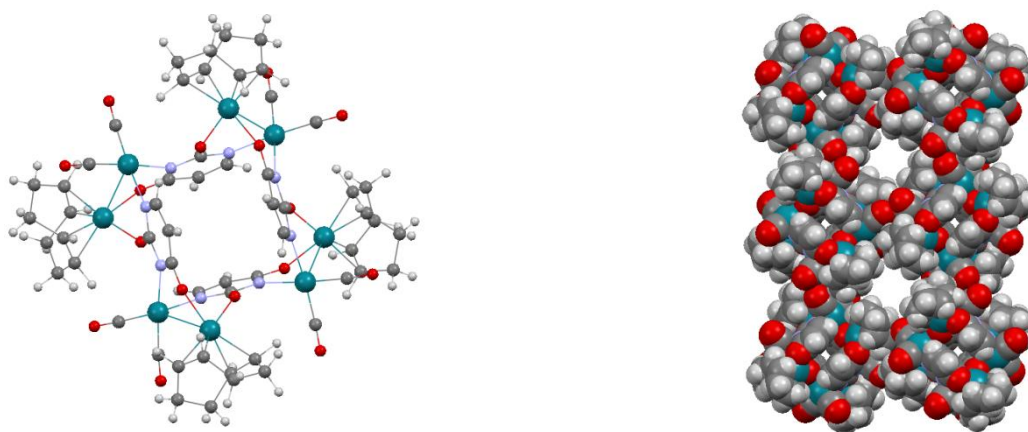


Figura 26. Estructura molecular del complejo $[\{\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{cod})(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)\}_4]$ (**6**) (izda.) y empaquetamiento del mismo a lo largo del eje c.

El empaquetamiento presentado por este compuesto se muestra en la parte derecha de la figura 26. Este empaquetamiento resulta interesante ya que se puede apreciar la formación de canales que podrían actuar como una membrana selectiva, permitiendo el paso de pequeñas moléculas y excluyendo a aquellas de mayor tamaño. Las paredes de estos canales están conformadas por cuatro ligandos 1,5-ciclooctadieno correspondientes a cuatro complejos. La hidrofobicidad de las paredes permitiría el paso de pequeñas moléculas hidrófilas y encapsularía a aquellas hidrófobas.

De acuerdo con esta estructura, es razonable pensar que este compuesto debería obtenerse por reacción de 1,5 ciclooctadieno con el compuesto carbonilado octanuclear **4**, que es la especie más estable a la que evoluciona el resto de compuestos carbonilados. Los estudios iniciales de esta reacción condujeron a sólidos con espectros de ^1H RMN muy complicados, con muchas señales para el ligando uracilato, que no corresponden a una sola especie simétrica como la que corresponde a la estructura y nos indujeron a pensar que nuestra suposición era incorrecta. Sin embargo, el seguimiento de una muestra pura de **4** en CDCl_3 en presencia de 1,5 ciclooctadieno durante una semana condujo efectivamente a un único producto que presenta dos únicas señales para el ligando uracilato y 4 señales anchas para los protones olefínicos del 1,5 ciclooctadieno (ver anexo 6) que parecen indicar un comportamiento fluxional. La complejidad del espectro en los primeros días de reacción puede deberse a una sustitución secuencial de las moléculas de monóxido de carbono por 1,5 ciclooctadieno. En el momento de presentar este trabajo, no se dispone de un procedimiento sintético adecuado para la preparación de este complejo de forma mayoritaria.

ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD TÉRMICA DEL COMPLEJO

SIM- $[\{\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)\}_4]$ (4)

El compuesto octanuclear **4**, presenta una estructura que podría permitir la adsorción de pequeñas moléculas tales como CO_2 , N_2 o H_2 . Para llevar a cabo los proceso de adsorción es necesario que el material este activado, es decir, es necesario calentarlo para eliminar cualquier posible resto de disolvente en la estructura, en ocasiones ello implica superar la temperatura de ebullición del disolvente. El material podría no ser estable en estas condiciones, por eso es imprescindible realizar un estudio termogravimétrico antes de realizar los ensayos de adsorción. En consecuencia, se procedió a realizar la termogravimetría de este compuesto en atmósfera de nitrógeno. En la gráfica mostrada en la figura 27 se representa la pérdida de masa en función de la temperatura. El termograma muestra que el material es estable hasta aproximadamente 140°C , temperatura a la cual empieza a sufrir pérdidas importantes en su masa y a descomponerse. Se puede observar como hasta 140°C el material sufre pequeñas pérdidas de peso, ello puede ser debido a perdidas internas de disolvente o agua, en el caso de que fuera un material higroscópico, lo cual provocaría la activación necesaria del material para su posterior estudio de adsorción frente a las moléculas citadas anteriormente.

La primera asíntota, entre 140 y 240°C muestra una pérdida de masa de alrededor del 13%, situación que correspondería a la descomposición de la mitad de los ligandos carbonilo. La segunda asíntota, más pronunciada que la anterior, y parte final de la curva muestra una pérdida mayor en masa que puede corresponder a la descompo-

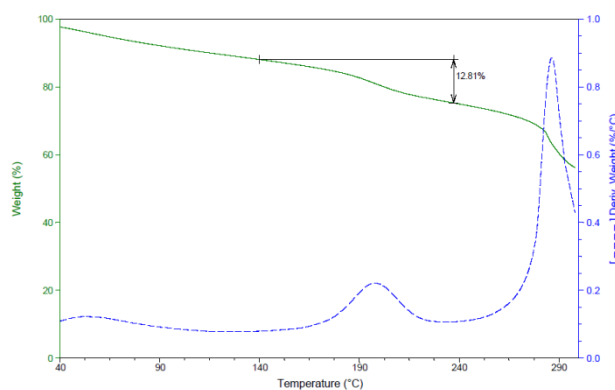


Figura 27. Termograma del complejo **4**

sición tanto de los ligandos orgánicos como de los grupos carbonilo restantes del complejo. Finalmente a temperaturas mayores de 290°C la curva se aplanaría quedando alrededor de un 48% de la masa del compuesto, es decir, materia metálica con posibilidad de formar óxidos. Este comportamiento observado es habitual en compuestos carbonilados o parcialmente carbonilados, los cuales son altamente sensibles e inestables con la temperatura.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo fin de máster permite la elaboración de las siguientes conclusiones:

El dianión uracilato es muy versátil en cuanto las estructuras moleculares a las que puede dar lugar en los compuestos de rodio y se han descrito tres isómeros distintos para una misma estequiometría en los que este ligando promueve la formación de anillos de diferente número de miembros.

La reacción de carbonilación de los compuestos se produce con un cambio drástico en su estructura lo que supone un mecanismo de reacción complejo ya que no hay una relación estructural directa entre ellas. Las diferentes especies formadas evolucionan al isómero más estable que presenta una estructura tipo metacalixareno.

El resultado de la reacción está relacionado con los productos obtenidos en el primer momento y con la velocidad de isomerización al producto final. Por eso dependen del isómero de partida, del disolvente y del tiempo de reacción, así como del método de cristalización.

Tiempos cortos de reacción, cristalización sin atmósfera de CO y disoluciones concentradas dificultan la isomerización y favorecen la obtención del compuesto hexanuclear que se forma en la primera etapa de la reacción. Por su parte, tiempos largos de reacción, cristalización en atmósfera de CO y el uso de disoluciones diluidas que tardan en cristalizar favorecen la obtención del compuesto octanuclear más estable. La isomerización de un compuesto octanuclear asimétrico al compuesto octanuclear simétrico más estable es más rápida que la del compuesto hexanuclear, debido a que sus estructuras están más relacionadas lo que dificulta su obtención.

Los empaquetamientos moleculares que presentan los compuestos descritos dan lugar a cavidades de diferente tamaño en su estructura. El estudio termogravimétrico realizado sobre el compuesto octanuclear más estable pone de manifiesto que es un material susceptible de ser activado para la captación de pequeñas moléculas.

A lo largo de este Trabajo fin de Máster se ha trabajado con una reacción compleja que ha exigido un estudio detallado de los diversos factores que influyen sobre una reacción. La Resonancia Magnética Nuclear, la difracción de rayos X y la búsqueda bibliográfica han sido herramientas fundamentales para la consecución de tal fin. En definitiva, se han asentado las bases necesarias para la formación de un nuevo investigador.

BIBLIOGRAFÍA

1. A. Schmidt, A. Casini, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 275, 19; Y. Han, Y. Lin, W. Jia, G. Jin, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 10370.
2. P. Amo-Ochoa F. Zamora, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 276, 34; M. Alhamami, H. Doan, C. Cheng, *Materials* **2014**, 7, 3198.
3. R. Ludwig, *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, 367, 103.
4. J.A.R. Navarro, E. Freisinger, B. Lippert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 147, 147.
5. J. Kulesza, B. Silva Barros y S. Alves Junior; *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 2192.
6. A. Khutia, P.J.S. Miguel, B. Lippert, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 4195.
7. S. Kumar, N. Kaur, H. Singh, *Adv. Heterocycl. Chem.* **2008**, 96, 123.
8. J.A.R. Navarro, E. Freisinger, B. Lippert. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2301
9. E. G. Bardají, E. Freisinger, B. Costisella, C. A. Schalley, W. Broning, M. Sabat, B. Lippert. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 6019 – 6039.
10. R.B. Martin, Y.H. Mariam, *Metal ions in Biological Systems*, vol. 8, cap.2: Nucleotides and derivatives: their ligating ambivalency, pág. 57-83, H. Sigel ed, Marcel Dekker Inc., Nueva York, **1979**
11. H. Rauter, I. Mutikainen, M. Blomberg, C. J. L. Lock, P. Amo-Ochoa, E. Freisinger, L. Randaccio, E. Zangrando, E. Chiarparin, B. Lippert *Angew. Chem. Int Ed. Eng.* **1997**, 36. N°. 12.7
12. C. Tejel, B. E. Villarroja, M. A. Ciriano, L. A. Oro, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4360.

ANEXO 1 PARTE EXPERIMENTAL

Productos de partida y métodos físicos: Todas las manipulaciones se han llevado a cabo en campana extractora, usando técnicas de vacío, con schlenck ó matraces y trabajando bajo atmosfera inerte de argón. La mayor parte de los disolventes se obtuvieron directamente del sistema de purificación de disolventes (SPS) modelo MB-SPS 800. El ligando uracilo fue adquirido y se usó sin purificación previa.

SINTESIS DE PRODUCTOS DE PARTIDA

A continuación se describen los métodos de preparación de los materiales de partida, compuestos de rodio, ya conocidos, que resultan muy útiles y versátiles en las posteriores síntesis de sus derivados con uracilo, las cuales se describirán más adelante.

1.-Preparación de $[Rh(\mu-Cl)(cod)]_2$

En un matraz de fondo redondo de 200 mL, se calentaron suavemente y con agitación 20 mL de agua desionizada. A continuación se adicionó tricloruro de rodio hidratado (10g, 48 mmol), se observó la disolución total del tricloruro de rodio (disolución roja oscura). La disolución se mantuvo a reflujo durante 15 minutos para posteriormente añadir 100 mL de una mezcla etanol/agua (5:1) y a continuación 10 mL de 1,5-ciclooctadieno previamente desperoxidado. La mezcla se mantuvo a reflujo durante 8 horas, cabe destacar que a los 30 minutos de reacción se observó la formación de un sólido de color naranja. La suspensión amarilla-naranja se enfrió durante dos horas, se filtró y el sólido naranja resultante se lavó con una mezcla de etanol/agua (5:1, 5x4mL) y después con hexano frío (3x4mL). Finalmente el sólido se secó por succión.

Rendimiento: 10,05g. (85,37%)

Observaciones

*La disolución de $RhCl_3 \cdot xH_2O$ en H_2O facilita la reacción con el 1,5-ciclooctadieno.

*El 1,5-ciclooctadieno, previamente a su uso, se hace pasar por una columna de alúmina neutra para desperoxidarlo. Como columna se utilizaron una par de pipetas Pasteur de unos 20 cm de longitud, rellenas de alúmina soportada entre dos capas de algodón.

Propiedades: Solido naranja. Soluble en diclorometano. Insoluble en hexano.

2.-Preparación de $[Rh(\mu\text{-OMe})(cod)]_2$

A una disolución de color naranja de $[Rh(\mu\text{-Cl})(cod)]_2$ (1g, 2,029mmol) en 15 mL de CH_2Cl_2 se le adicionaron 8,5mL de una mezcla de KOH/MeOH (0,489N) produciéndose inmediatamente la formación de una suspensión de color amarillo claro. Tras completarse la reacción (15-20 minutos), se eliminó el disolvente por evaporación a vacío, el residuo se extrajo con 15mL CH_2Cl_2 y se filtró bajo atmósfera inerte, a través de tierra de diatomeas, para eliminar el KCl formado. La disolución se concentró hasta 5mL y la adición de metanol (10mL) condujo a la formación de cristales amarillos del compuesto, que se separaron por decantación de la disolución, se lavaron con metanol (3x5mL) y se secaron a vacío. **Rendimiento:** 0,756g. (76,97%)

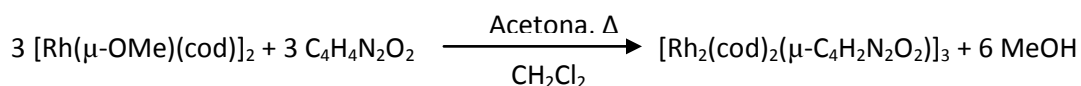
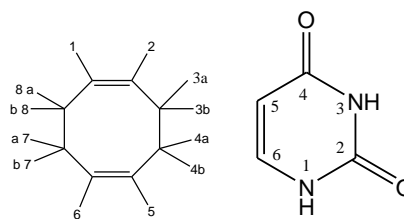
Observaciones

*La sal KCl es insoluble en diclorometano, lo que posibilita su eliminación por extracción del residuo con diclorometano y su posterior filtración.

Propiedades: Sólido cristalino de color amarillo claro. Insoluble en metanol. Soluble en diclorometano. Parcialmente soluble en hexano y acetona.

DERIVADOS DE RODIO E IRIDIO CON LIGANDOS NITROGENO Y OXÍGENO DADORES

1.-Preparación de $[Rh_2(cod)_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)]_3$ (1)



Sobre una suspensión de (0,0453g, 0,219mmol) de uracilo en 10mL de acetona, que se reflujoó durante 15 minutos, se añadieron (0,1g, 0,219mmol) de $[Rh(\mu\text{-OMe})(cod)]_2$ dando lugar a una suspensión de color amarillo a la que se le adicionaron 3mL de CH_2Cl_2 . La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas, produciéndose la transformación de la suspensión inicial en una suspensión de color naranja. El sólido se

separó por filtración, se lavó con acetona a 0°C (3x2mL) y se secó por succión a vacío.

Rendimiento: 0,094g. (80,71%).

Propiedades: Sólido de color naranja, estable al aire. Parcialmente soluble en diclorometano. Muy poco soluble en acetona, benceno o tolueno. Completamente insoluble en agua.

Análisis elemental (%)	C	H	N
Encontrado	45,26	5,03	5,15
Calculado para $C_{60}H_{78}O_6N_6Rh_6$	45,12	4,92	5,26

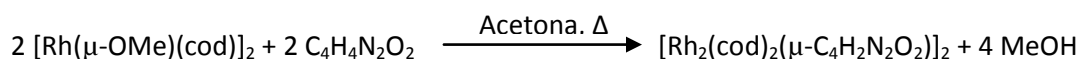
Espectro de infrarrojo en sólido: ν (cm⁻¹) = 1716 (d), 1582 (f), 1529 (f), 1460 (f), 1429 (f)

MS (MALDI+/DCTB, CH₂Cl₂): 1596,03 (30%, [Rh₆(C₈H₁₂)₆(C₄H₂N₂O₂)₃]⁺); 1064,0 (80%, [Rh₄(C₈H₁₂)₄(C₄H₂N₂O₂)₂]⁺); 742,9 (15%, [Rh₃(C₈H₁₂)₃(C₄H₂N₂O₂)₃]⁺); 469,9(100%, [Rh₂(C₈H₁₂)₂(C₄H₂N₂O₂)- C₂H₂NO₂]⁺).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298K): Uracilo: δ = 7.64 (d, J = 6.5 Hz, 3H), 5.31 (d, J = 6.5 Hz, 3H); cod 1: δ = 5.74 (br t, 3H, H¹), 4.97 (m, 3H, H²), 3.77 (br t, 3H, H⁵), 3.33 (br t, 3H, H⁶), 3.05 (m, 3H, H^{8a}), 2.89 (m, 3H, H^{4a}), 2.86 (m, 3H, H^{3a}), 2.51 (m, 3H, H^{7a}), 2.03 (m, 3H, H^{8b}), 1.89 (m, 3H, H^{4b}), 1.86 (m, 3H, H^{3b}), 1.82 (m, 3H, H^{7b}); cod 2: δ = 4.75 (t, 3H, H¹), 4.48 (m, 3H, H²), 3.47 (t, J = 6.9 Hz, 3H, H⁵), 3.00 (m, 3H, H⁶), 3.09 (m, 3H, H^{8a}), 2.78 (m, 3H, H^{8a}), 2.47 (m, 3H, H^{3a}), 2.13 (m, 3H, H^{7a}), 2.03 (m, 3H, H^{8b}), 1.98 (m, 3H, H^{2b}), 1.58 (m, 3H, H^{3b}), 1.44 (m, 3H, H^{7b}).

¹³C (500 MHz, CDCl₃, 298K): Uracilo: δ = 182.6 y 179.3 C=O, 155.6 (C⁶) y 102.1 (C⁵); cod 1: δ = 85.5 (d, C¹), 78.3 (d, C²), 73.4 (d, C⁶), 71.7 (d, C⁵), 33.00 C³, 31.1 C⁷, 30.7 C⁸, 30.3 C⁴; cod 2: δ = 89.6 (d, C¹), 76.1 (d, C²), 74.2 (d, C⁶), 70.1 (d, C⁵), 33.6 C⁴, 32.4 C⁸, 29.9 C⁷, 28.9 C³.

2.-Preparación de [Rh₂(cod)₂](μ-C₄H₂N₂O₂)₂ (2)



Sobre una suspensión de (0,02265g, 0,219mmol) de uracilo en 10 mL de acetona, que se reflujoó durante 15 minutos, se añadieron (0,1g, 0,219mmol) de [Rh(μ-OMe)(cod)]₂ dando lugar a una suspensión de color amarillo que se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. El sólido amarillo resultante se separó por filtración, se lavó con acetona (3x2mL) y se secó por succión a vacío. **Rendimiento:** 0,092g. (79%).

Propiedades: Sólido de color amarillo, estable al aire. Soluble en diclorometano o cloroformo. Bastante soluble en benceno o tolueno. Insoluble en acetona. Completamente insoluble en agua.

Análisis elemental (%)	C	H	N
Encontrado	43,98	5,19	4,98
Calculado para $C_{32}H_8O_{24}N_8Rh_8$	45,12	4,89	5,26

Peso molecular en $CHCl_3$: Cálculado: 1063,62 g/mol

Encontrado: 1105,57 g/mol

Espectro de infrarrojo en sólido: ν (cm^{-1}) = 1728 (d), 1602 (f), 1512 (f), 1460 (f), 1420 (f)

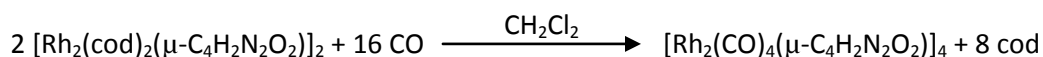
MS (MALDI+/DCTB, CH_2Cl_2): 1063,9 (70%, $[Rh_4(C_8H_{12})_4(C_4H_2N_2O_2)_2]^+$); 742,8 (100%, $[Rh_3(C_8H_{12})_3(C_4H_2N_2O_2)_3]^+$); 531,8 (40%, $[Rh_2(C_8H_{12})_2(C_4H_2N_2O_2)_2]^+$); 461,8(100%, $[Rh_2(C_8H_{12})_2(C_4H_2N_2O_2)-C_2HNO_2]^+$).

1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298K): Uracilo: δ = 7.14 (d, J = 6.5 Hz, 2H), 5.52 (d, J = 6.5 Hz, 2H); cod 1: δ = 5.74 (m, 2H, H^1), 5.62 (m, 2H, H^2), 3.98 (m, 4H, H^{5y6}), 2.89 (m, 2H, H^{3a}), 2.66 (m, 2H, H^{4a}), 2.63 (m, 2H, H^{7a}), 1.94 (m, 2H, H^{8a}), 1.88 (m, 2H, H^{3b}), 1.67 (m, 2H, H^{7b}), 1.65 (m, 2H, H^{4b}); cod 2: δ = 5.16 (m, 2H, H^1), 5.06 (br t, 2H, H^2), 4.24 (br, 2H, H^6), 3.42 (m, 2H, H^5), 2.92 (m, 2H, H^{7a}), 2.58 (m, 2H, H^{8a}), 2.52 (m, 2H, H^{3a}), 1.76 (m, 2H, H^{7b}), 1.73 (m, 2H, H^{3b}), 1.56 (m, 2H, H^{8b}), 1.36 (m, 2H, H^{4b}).

^{13}C (500 MHz, C_6D_6 , 298K): Uracilo: δ = 154.6 (C^6) y 104.3 (C^5); cod 1: δ = 81.9 C^1 , 81.1 C^2 , 70.05 C^6 , 69.8 C^5 , 32.1 C^7 , 31.1 C^4 , 30.5 C^8 , 30.1 C^3 ; cod 2: δ = 86.5 C^2 , 78.9 C^1 , 70.7 C^5 , 69.9 C^6 , 33.3 C^7 , 31.3 C^3 , 30.9 C^4 , 29.2 C^8 .

3.-Preparación de $[Rh_2(CO)_4(\mu-C_4H_2N_2O_2)]_4$ (4)

Reacción de carbonilación del complejo $[Rh_2(cod)_2(\mu-C_4H_2N_2O_2)]_2$ (2):



Una disolución de 100 mg (0,094mmol) de $[Rh_2(cod)_2(\mu-C_4H_2N_2O_2)]_2$ en 14mL de CH_2Cl_2 se sometió a una atmósfera de monóxido de carbono mediante sucesivos ciclos de vacío-CO, usando para ello un globo de CO. Después de 48 horas la disolución roja oscura resultante se concentró, haciendo ciclos de vacío-CO y se adicionó hexano. Su posterior concentración y enfriamiento a 5°C durante 24 horas provocó la precipitación

de un sólido de color marrón-rojizo que se separó por decantación, se lavó con hexano (3x3mL) y se secó por succión a vacío. La purificación del sólido se llevó a cabo mediante cristalización por transferencia de fase diclorometano: Hexano (1mL: 2mL). **Rendimiento:** 0,040g (49,73%).

*Monocristales aptos para su caracterización por rayos X se obtuvieron mediante la lenta difusión de hexano sobre una disolución del compuesto en CH₂Cl₂.

*La preparación del compuesto también se llevo a cabo a partir del complejo hexanuclear (**1**) empleando las mismas condiciones de reacción.

Propiedades: Sólido de color marrón-rojizo oscuro, cuyos cristales presentan un color rojo oscuro Soluble en CH₂Cl₂, CHCl₃. Parcialmente soluble en hexano o pentano. Insoluble en metanol o acetona.

Análisis elemental (%)	C	H	N
Encontrado	22,26	1,74	6,84
Calculado para C ₃₂ H ₈ O ₂₄ N ₈ Rh ₈	22,44	0,53	6,54

Espectro de infrarrojo en sólido: ν = 2086 (f), 2061 (f), 1992 (f), 1598 (f), 1293 (d), 1083 (d), 810 (d).

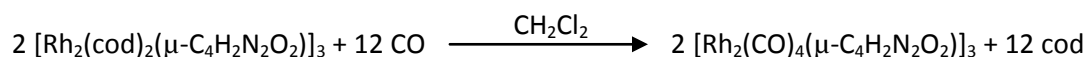
MS (MALDI+/DCTB, CH₂Cl₂): 751,7 (16,26%, [Rh₃(C₄H₂N₂O₂)₂(CO)₈]⁺); 1524 (100%, [Rh₇(C₄H₂N₂O₂)₄(CO)₁₃]⁺). No se detectó el pico del ion molecular.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298K): Uracilo: δ = 7.38 (dd, J = 6.8, 1.0 Hz, 4H), 5.70 (d, J = 6.8 Hz, 4H).

¹H ¹³C hsqc (500 MHz, CDCl₃, 298K): Uracilo: δ = 104.04 (C⁵), 155.64 (C⁶).

4.-Preparación de [Rh₂(CO)₄(μ -C₄H₂N₂O₂)₃]₃ (**3**)

Reacción de carbonilación del complejo [Rh₂(cod)₂(μ -C₄H₂N₂O₂)₃ (1**) :**



Una disolución de 200 mg (0,125mmol) de [Rh₂(cod)₂(μ -C₄H₂N₂O₂)₃ en 10mL de CH₂Cl₂ se sometió a una atmósfera de monóxido de carbono mediante sucesivos ciclos de vacío-CO, usando para ello un globo de CO. Después de 16 horas la disolución roja

oscura resultante se concentró, haciendo ciclos de vacío-CO, hasta un volumen aproximado de 4 mL y se adicionaron 8 mL de hexano lentamente formándose una interfase. Después de 24 horas a 5°C se observó la formación de cristales verdes con forma cúbica junto con un sólido microcristalino y un sólido amorfo, ambos, de color marrón. La disolución se separó y la mezcla se lavó con 5 mL de hexano permitiendo aislar el sólido amorfo de esta. La separación de los cristales verdes se llevó a cabo de forma manual con la ayuda de una espátula y un vidrio de reloj. **Rendimiento:** 0,035g (21,76%).

*Monocristales aptos para su caracterización por rayos X se obtuvieron mediante transferencia de fase diclorometano/hexano (1:2 mL).

Propiedades: cristales iridiscentes que reflejan luz verde y transmiten luz rojo, algo solubles en CH₂Cl₂ o CHCl₃. Insoluble en hexano, pentano, metanol o acetona.

Análisis elemental (%)	C	H	N
Encontrado	17,94	1,77	5,92
Calculado para C ₂₄ H ₆ O ₁₈ N ₆ Rh ₆	22,44	0,55	6,54

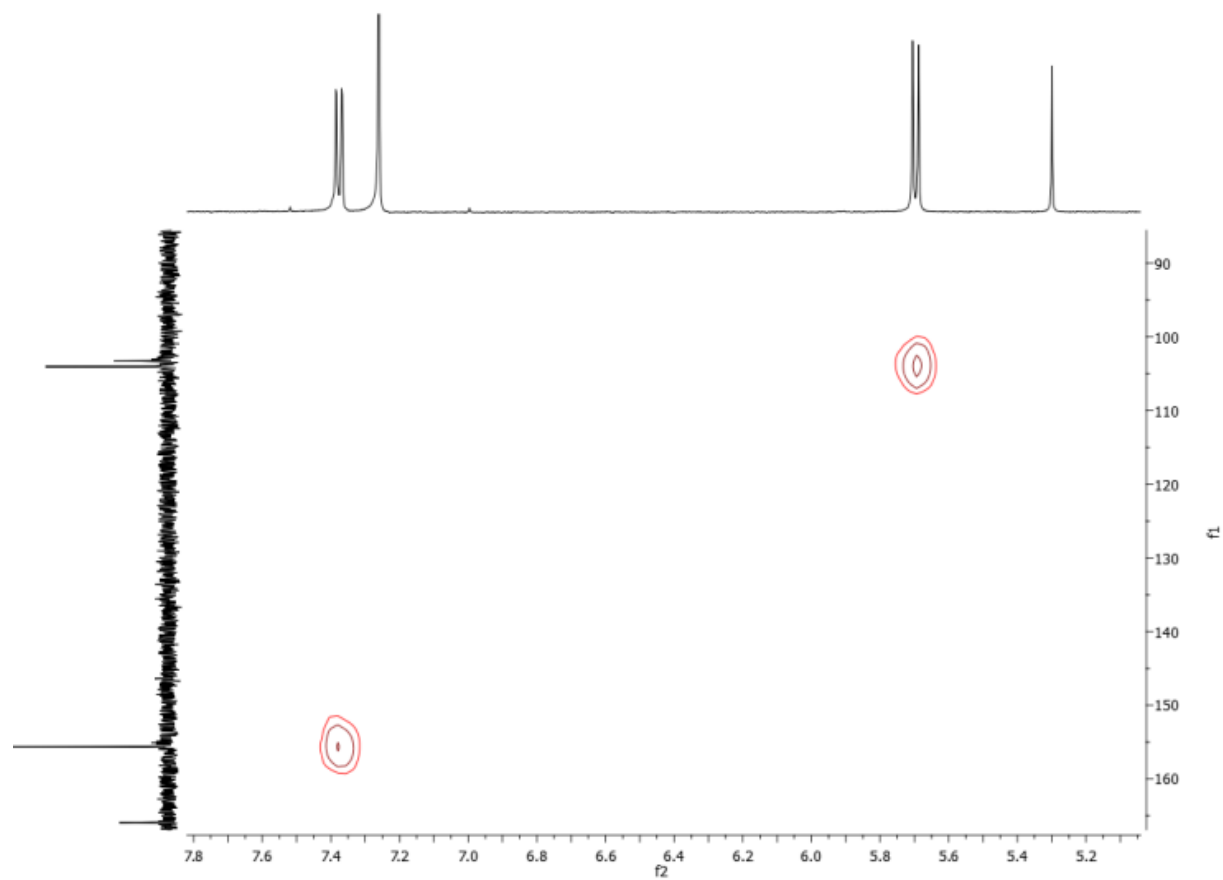
Espectro de infrarrojo en sólido: ν= 2061 (f), 1598 (f), 1078 (d), 801 (d).

MS (MALDI+/DCTB, CH₂Cl₂): 508,9 (100%, [Rh₂(C₄N₂O₂H₂) (C₄N₂O₂H) (CO)₃]⁺); 688,2 (88,94%, [Rh₄(C₄N₂O₂H₂)₂(CO)₂]⁺); 536,9 (75,51%, [Rh₂(C₄N₂O₂H₂) (C₄N₂O₂H) (CO)₄]⁺); 1171,2 (18,42%, [Rh₆(C₄N₂O₂H₂)₃(CO)₈]⁺); 751,2 (9,38%, [Rh₃(C₄N₂O₂H₂)₃(CO)₄]⁺); 1281,3 (5,26%, [Rh₆(C₄N₂O₂H₂)₃(CO)₁₂]⁺); . No se detectó el pico del ion molecular.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298K): Uracilo1: δ = 7.53 (dd, *J* = 6.8, 0.7 Hz, 1H), 5.79 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H); Uracilo2: δ = 7.35 (dd, *J* = 6.8, 0.95 Hz, 1H), 5.78 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H); Uracilo3: δ = 7.19 (dd, *J* = 6.8, 0.77 Hz, 1H), 5.64 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H).

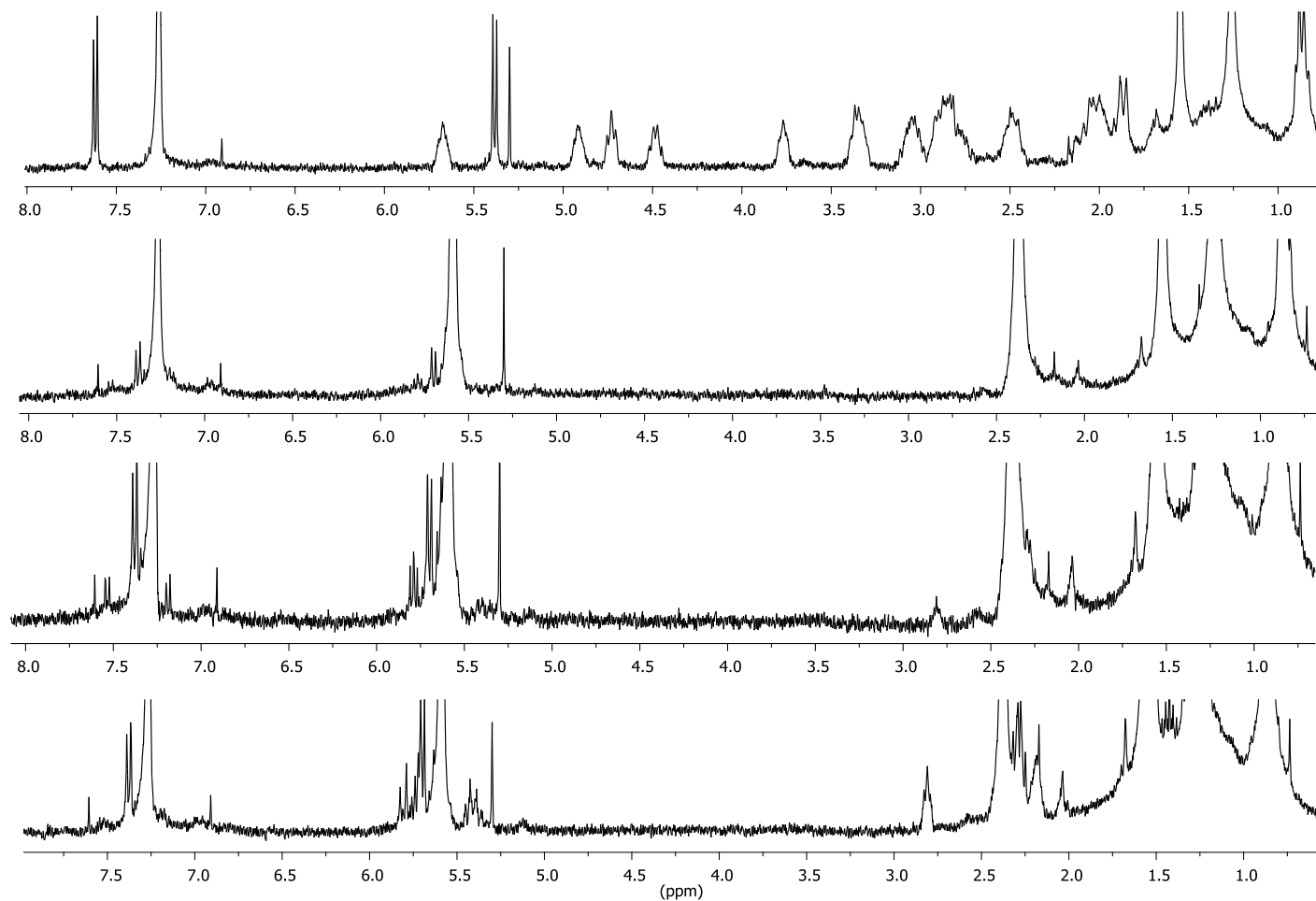
¹H ¹³C hsqc (500 MHz, CDCl₃, 298K): Uracilo1: δ = 103.86 (C⁵), 154.75 (C⁶); Uracilo2: δ = 104.24 (C⁵), 155.14 (C⁶); Uracilo3: δ = 104.46 (C⁵), 156.48 (C⁶).

ANEXO 2



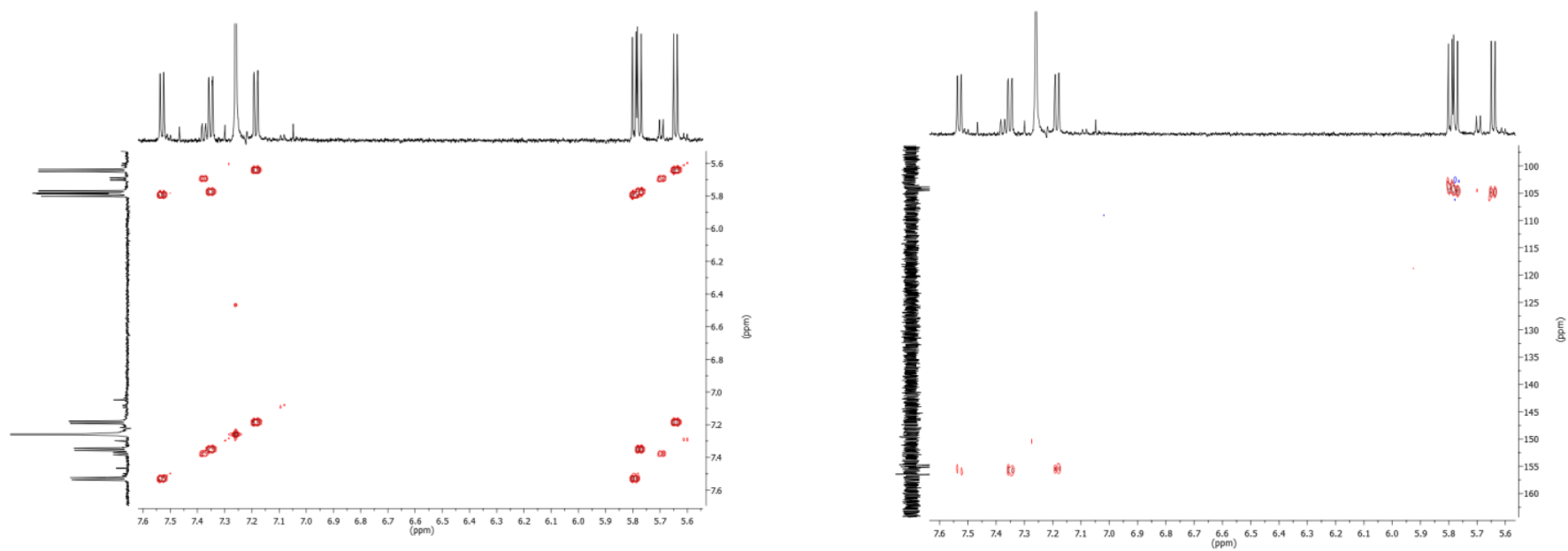
Espectro ^1H ^{13}C HSQC del complejo 4

ANEXO 3



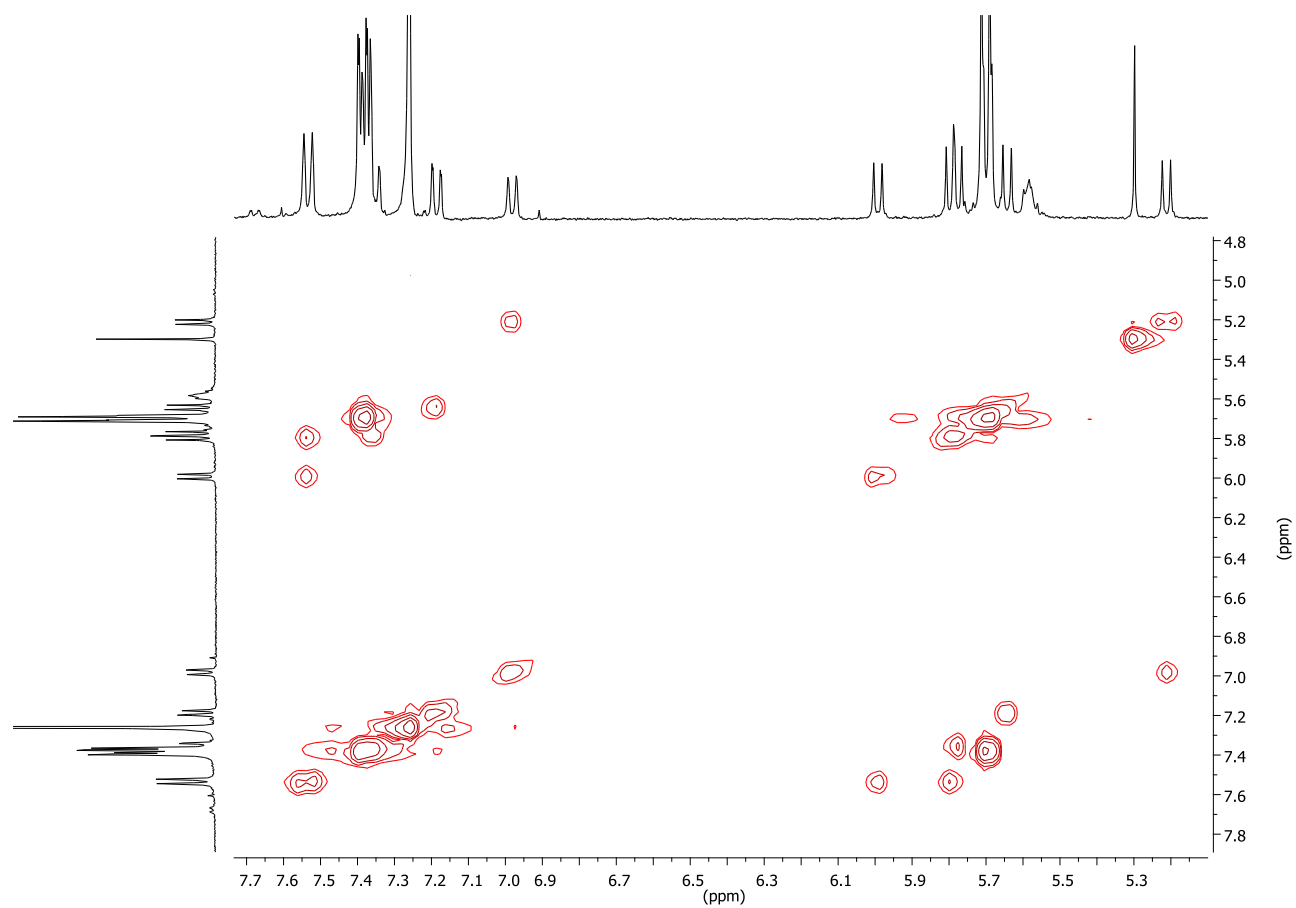
Espectros ^1H RMN de la evolución en la reacción de carbonilación de **1**

ANEXO 4



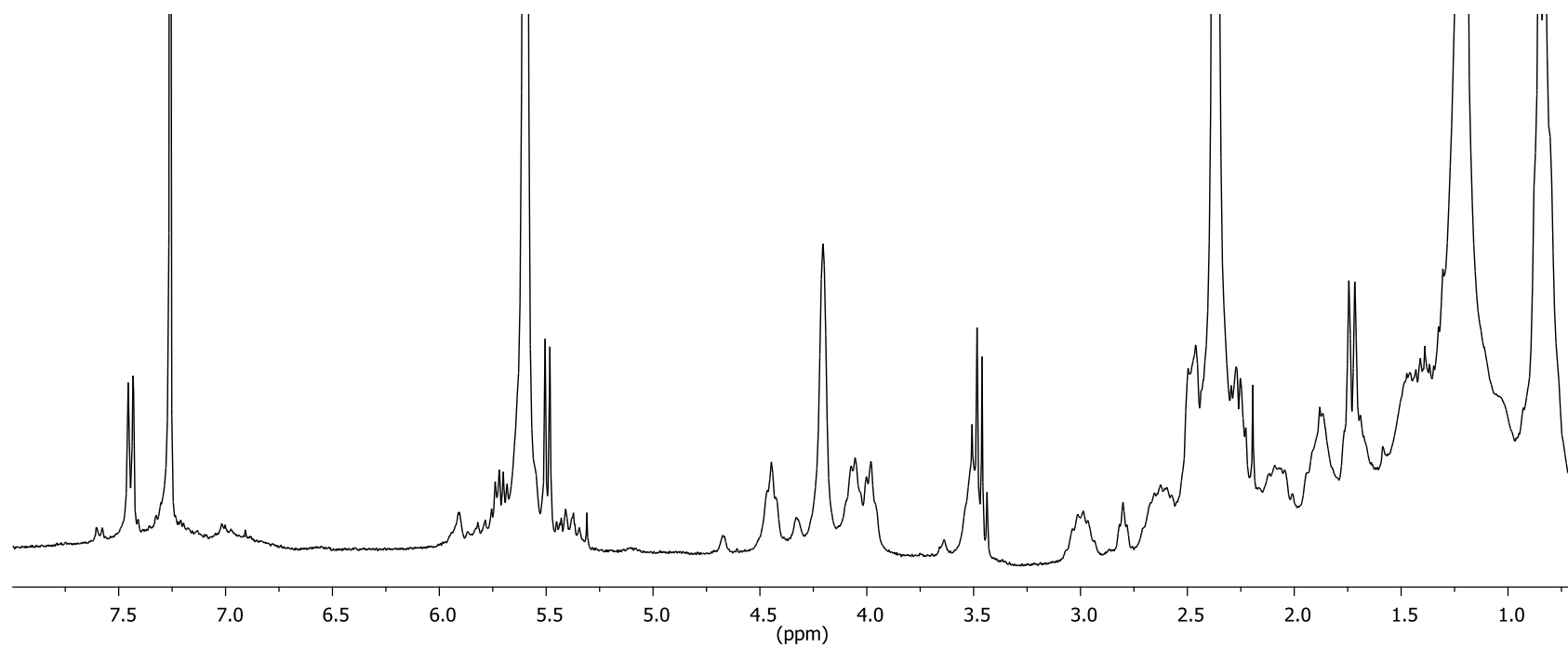
Espectros ^1H ^1H COSY y ^1H ^{13}C HSQC del complejo **3**

ANEXO 5



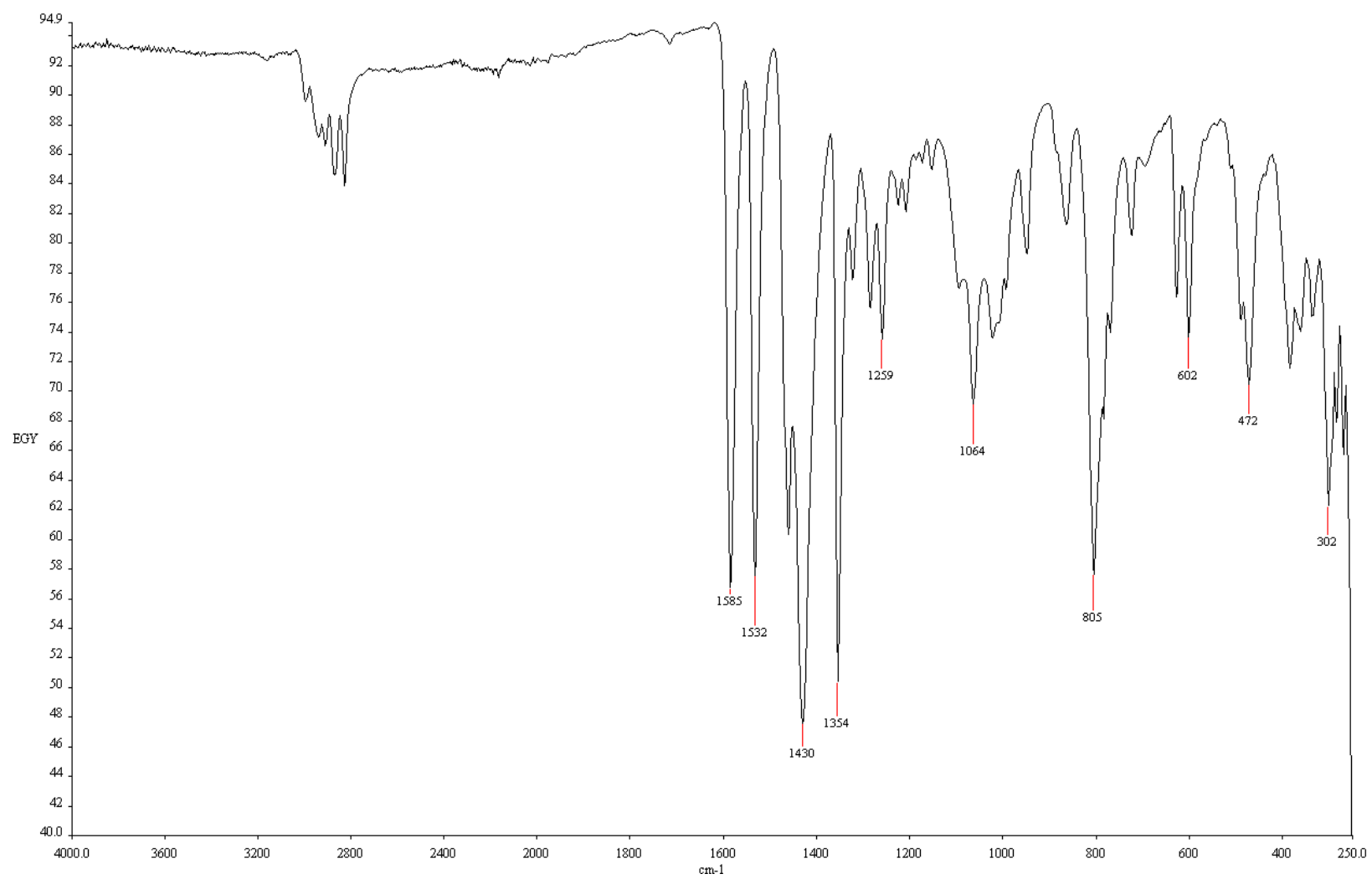
Espectro ^1H ^1H COSY de una mezcla enriquecida en **5**

ANEXO 6



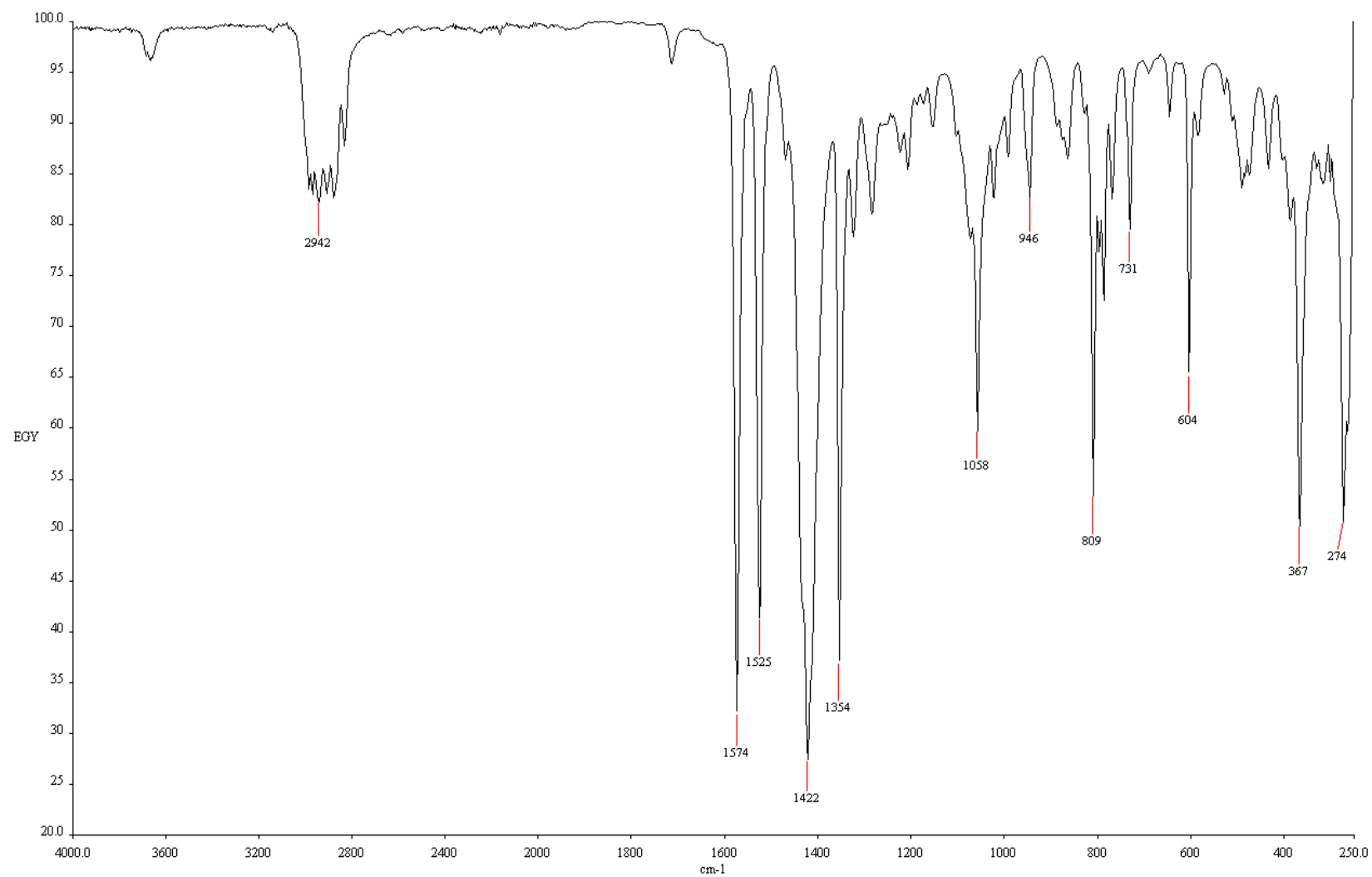
Espectro ^1H RMN del complejo **6**

ANEXO 7



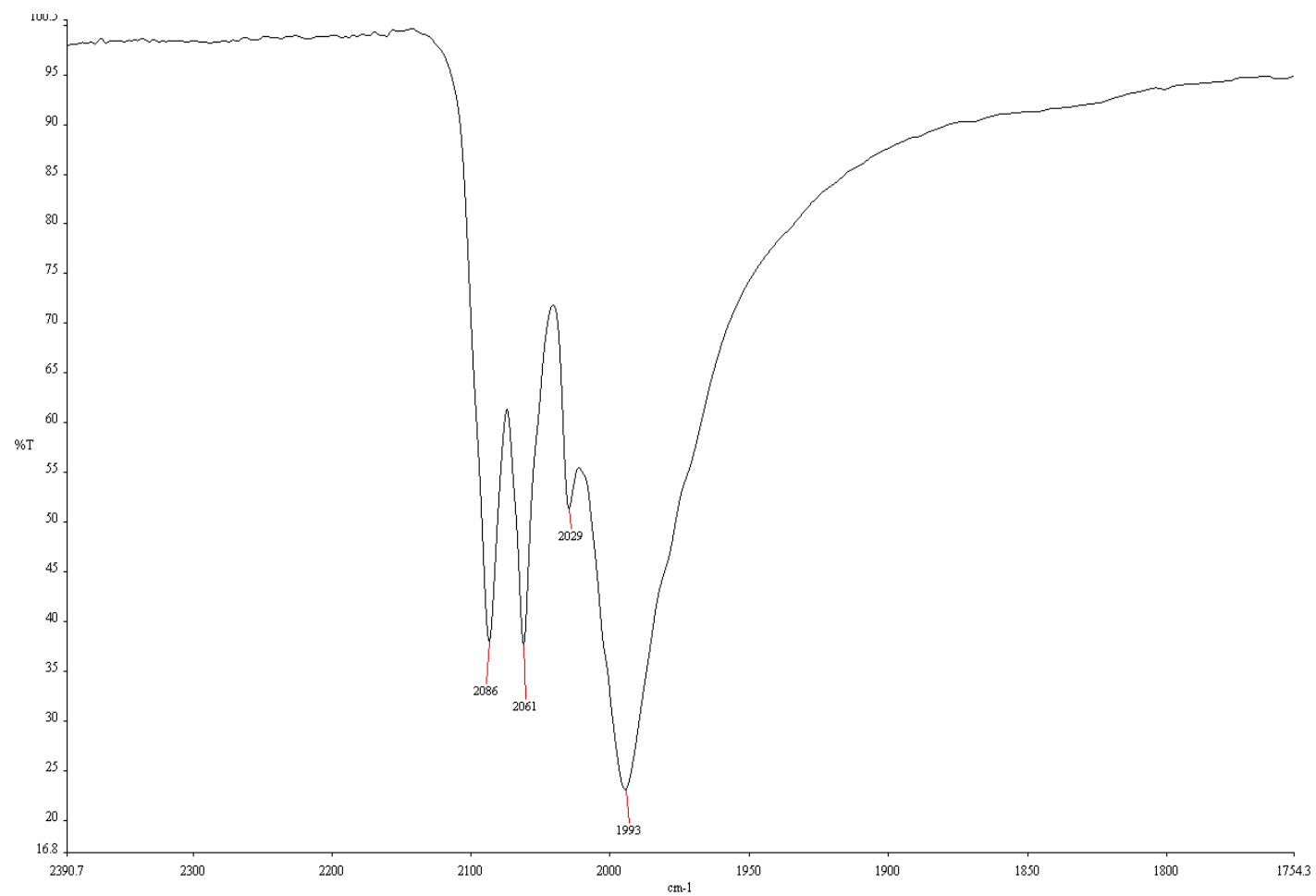
Espectro IR del complejo 1

ANEXO 8



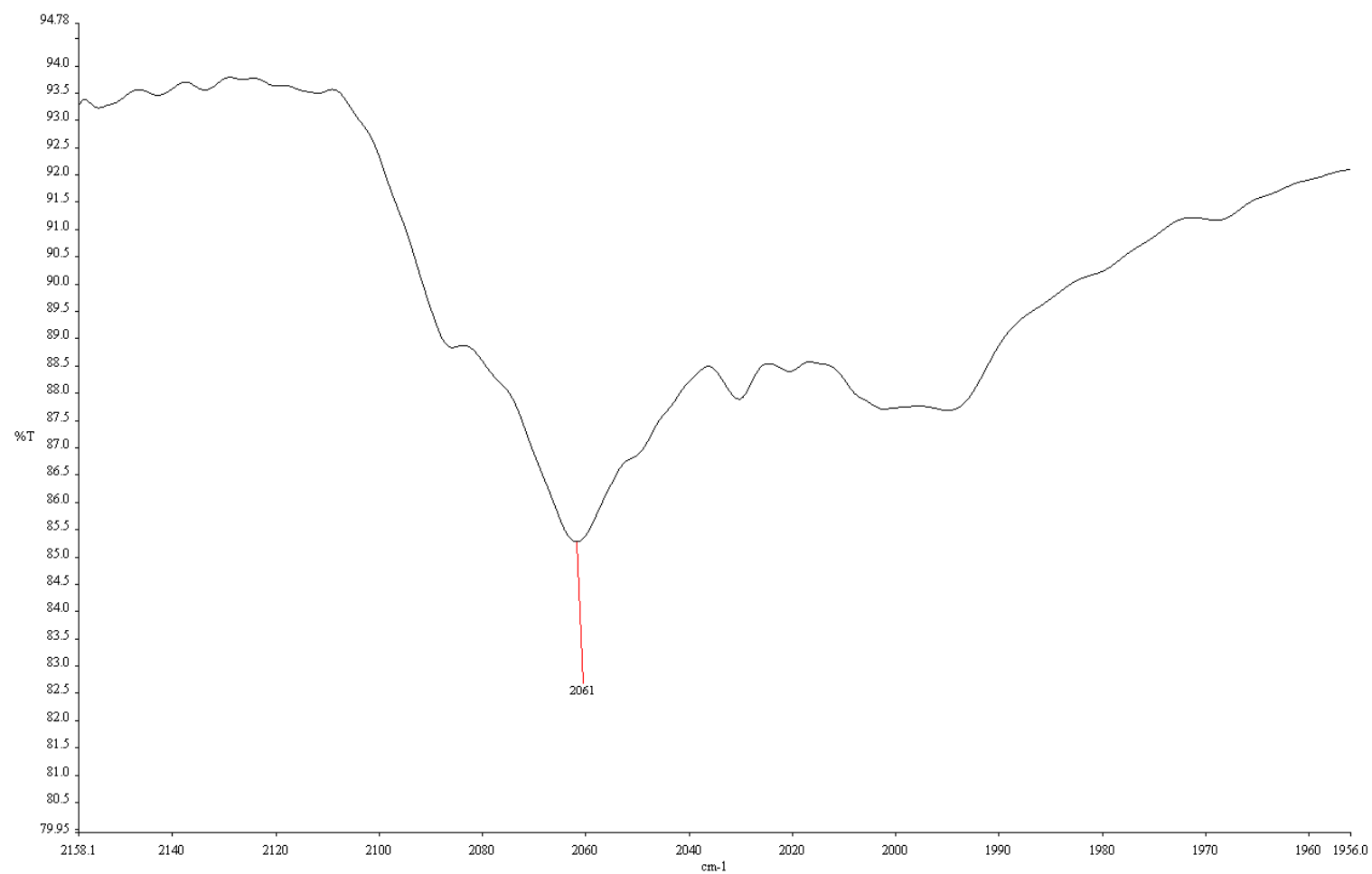
Espectro IR del complejo 2

ANEXO 9



Zona seleccionada del espectro IR del complejo 4

ANEXO 10

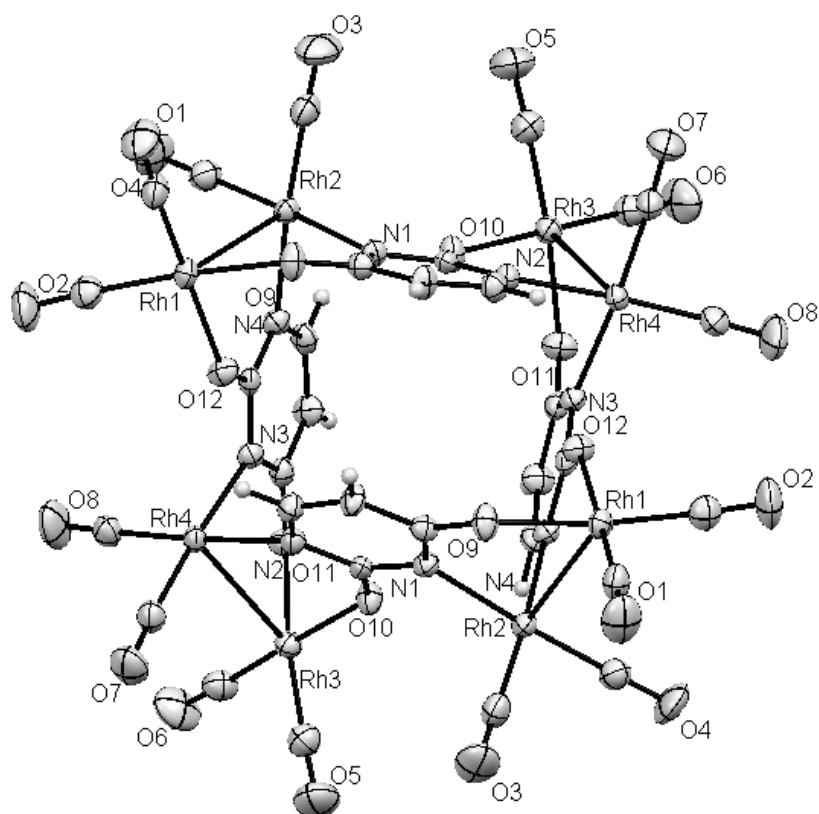


Zona seleccionada del espectro IR del complejo **3**

ANEXO 11

Datos cristalográficos de $[\{\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)\}_4]$ (4)

local name	jal43as
formula	$\text{C}_{32}\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_{24}\text{Rh}_8$
formula weight	1711.74
color	dark orange
crystal system	orthorhombic
space group	Pbcn
a[Å]	23.633(5)
b[Å]	8.522(2)
c[Å]	23.425(5)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
$V[\text{Å}^3]$	4717.8(18)
Z	4
$F(000)$	3232
$\rho_{\text{calcd}} [\text{g cm}^{-3}]$	2.410
$\mu (\text{mm}^{-1})$	2.817
crystal size[mm]	0.12 x 0.08 x 0.02
temperature [K]	150(2)
θ limits [°]	28.00
collected reflns.	36050
unique reflns. (Rint)	5703 (0.0458)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	3977
parameters/restraints	325/ 0
R_1 (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0317
wR_2 (on F^2 , all data)	0.0790
max./min. $\Delta\rho$ [e Å^{-3}]	1.582 / -0.508
goodness of fit	1.049

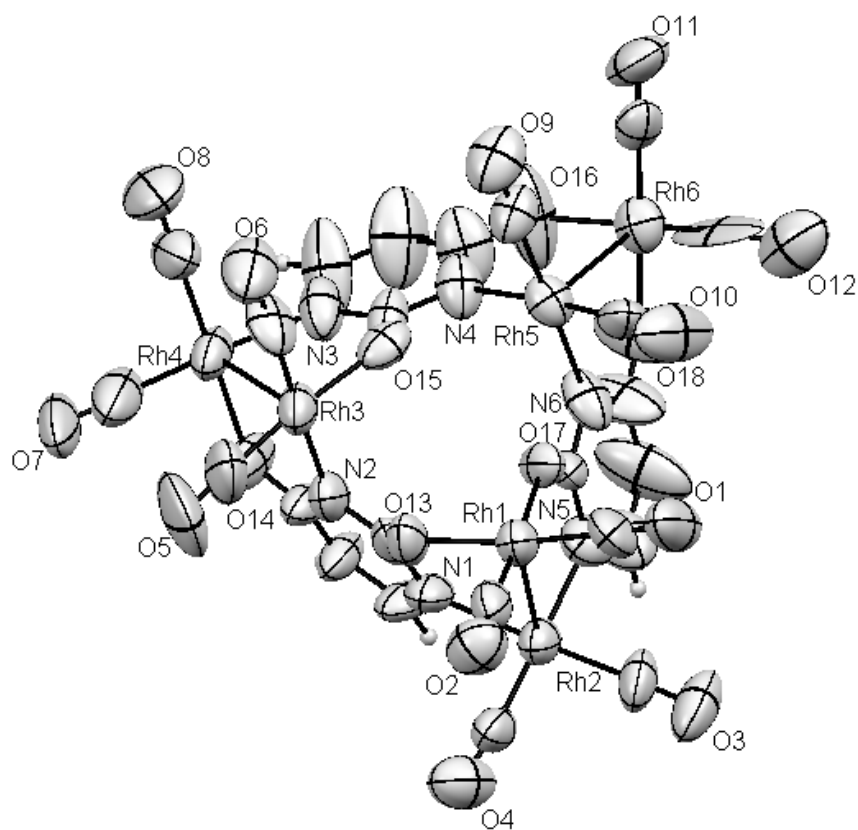


Distancias (Å) y ángulos (°) más representativos para $[Rh_2(\mu-C_2H_2N_2O_2)(CO)_4]_4$

Rh(1)-O(9)	2,066(3)	O(9)-Rh(1)-O(12)	90,72(12)
Rh(1)-O(12)	2,067(3)	N(4)-Rh(2)-N(1)	87,08(13)
Rh(2)-N(4)	2,077(3)	O(11)-Rh(3)-O(10)	90,47(12)
Rh(2)-N(1)	2,105(3)	N(2)-Rh(4)-N(3)	87,03(12)
Rh(3)-O(11)	2,065(3)	Rh(2)-Rh(4')-Rh(2')	89,94(1)
Rh(3)-O(10)	2,074(3)	Rh(4)-Rh(2)-Rh(4')	90,06(1)
Rh(4)-N(2)	2,080(3)	Rh(2')-Rh(4)-Rh(2)	89,94(1)
Rh(4)-N(3)	2,092(3)	Rh(4')-Rh(2')-Rh(4)	90,06(1)
Rh(1)-Rh(2)	2,979(1)		
Rh(2)-Rh(4)	5,962(1)		
Rh(4)-Rh(2')	5,950(1)		
Rh(2')-Rh(4')	5,962(1)		
Rh(4')-Rh(2)	5,950(1)		
Rh(1)-Rh(1')	8,502(2)		

Datos cristalográficos de $[\{\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)\}_3]\cdot 3\text{C}_6\text{H}_{14}$ (3)

local name	jal52sq
formula	$\text{C}_{24}\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Rh}_6\cdot 3\text{C}_6\text{H}_{14}$
formula weight	1542.32
color	green
crystal system	trigonal
space group	R-3
$a[\text{\AA}]$	27.690(6)
$b[\text{\AA}]$	27.690(6)
$c[\text{\AA}]$	31.341(7)
$\alpha[^\circ]$	90
$\beta[^\circ]$	90
$\gamma[^\circ]$	120
$V[\text{\AA}^3]$	20811(10)
Z	18
$F(000)$	13608
$\rho_{\text{calcd}} [\text{g cm}^{-3}]$	2.215
$\mu (\text{mm}^{-1})$	2.176
crystal size[mm]	0.182 x 0.167 x 0.124
temperature [K]	100(2)
θ limits $[^\circ]$	25.99
collected reflns.	48018
unique reflns. (Rint)	9111 (0.0936)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	3969
parameters/restraints	446/ 0
R_1 (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0673
wR_2 (on F^2 , all data)	0.2375
max./min. $\Delta\rho$ $[\text{e \AA}^{-3}]$	2.205 / -1.051
goodness of fit	1.004

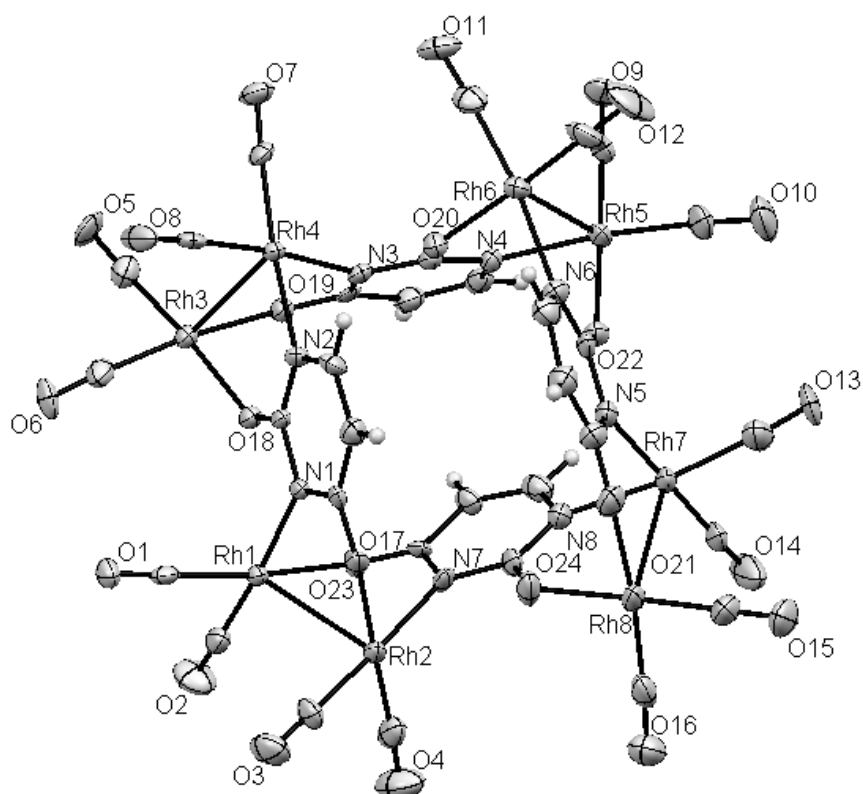


Distancias (Å) y ángulos (°) más representativos para $[Rh_2(\mu-C_2H_2N_2O_2)(CO)_4]_3$

Rh(1)-O(13)	2,039(13)	Rh(5)-N(6)	2,085(11)	O(13)-Rh(1)-O(17)	83,8(6)
Rh(1)-O(17)	2,041(13)	Rh(5)-N(4)	2,094(10)	N(5)-Rh(2)-N(1)	86,7(5)
Rh(2)-N(5)	2,071(12)	Rh(6)-O(18)	2,001(19)	O(15)-Rh(3)-N(2)	85,7(5)
Rh(2)-N(1)	2,101(8)	Rh(6)-O(16)	2,045(18)	O(14)-Rh(4)-N(3)	88,4(7)
Rh(3)-O(15)	2,033(16)	Rh(1)-Rh(2)	2,959(3)	N(6)-Rh(5)-N(4)	89,1(6)
Rh(3)-N(2)	2,044(10)	Rh(3)-Rh(4)	2,912(3)	O(18)-Rh(6)-O(16)	85,2(12)
Rh(4)-O(14)	2,071(15)	Rh(5)-Rh(6)	2,912(3)		
Rh(4)-N(3)	2,074(11)				

Datos cristalográficos de $[\{\text{Rh}_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)(\text{CO})_4\}_4]\cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (5)

local name	jal57sq
formula	$\text{C}_{32}\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_{24}\text{Rh}_8\cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$
formula weight	2051.45
color	red
crystal system	triclinic
space group	P-1
a[Å]	11.6117(17)
b[Å]	13.680(2)
c[Å]	18.730(3)
α [°]	86.211(2)
β [°]	74.485(2)
γ [°]	84.635(2)
V[Å ³]	2851.6(7)
Z	2
F(000)	1952
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	2.389
μ (mm ⁻¹)	2.715
crystal size[mm]	0.40 x 0.08 x 0.06
temperature [K]	100(2)
θ limits [°]	27.07
collected reflns.	28149
unique reflns. (Rint)	12426 (0.0385)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	9113
parameters/restraints	649 / 0
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0448
wR ₂ (on F^2 , all data)	0.1056
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	2.146 / -1.185
goodness of fit	1.033

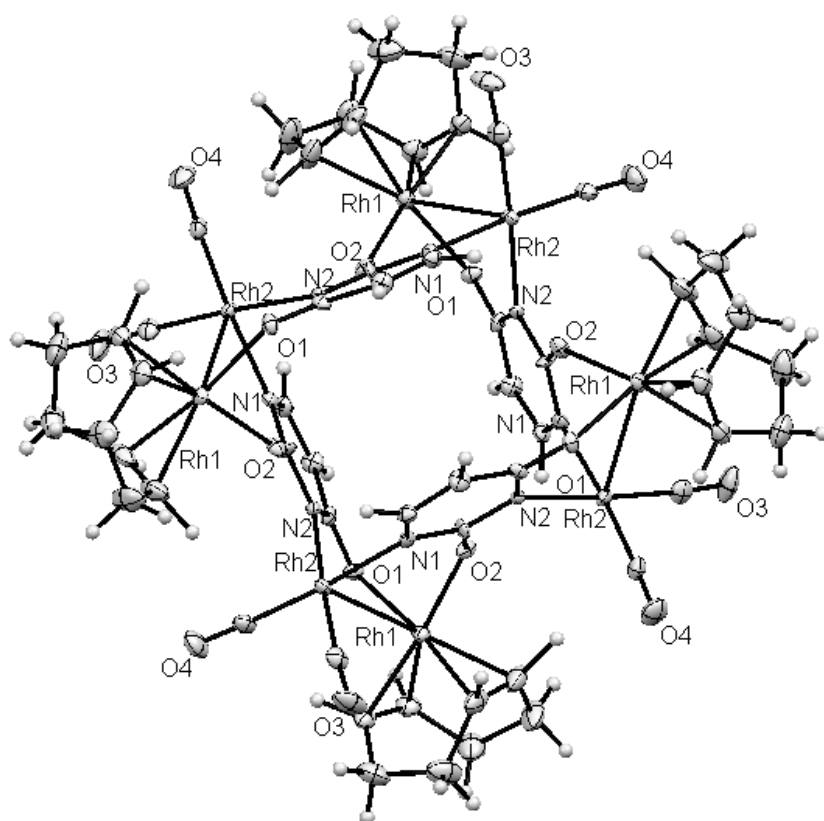


Distancias (Å) y ángulos (°) más representativos para [Rh₂(μ-C₂H₂N₂O₂)(CO)₄]₄

Rh(1)-O(23)	2,072(9)	Rh(1)-Rh(2)	2,9707(17)	O(23)-Rh(1)-N(1)	88,0(4)
Rh(1)-N(1)	2,130(11)	Rh(3)-Rh(4)	2,9500(17)	O(17)-Rh(2)-N(7)	86,2(5)
Rh(2)-O(17)	2,053(11)	Rh(5)-Rh(6)	2,964(2)	O(18)-Rh(3)-O(19)	86,9(4)
Rh(2)-N(7)	2,103(12)	Rh(7)-Rh(8)	2,9621(19)	N(2)-Rh(4)-N(3)	86,1(5)
Rh(3)-O(18)	2,053(9)			O(22)-Rh(5)-N(4)	87,2(4)
Rh(3)-O(19)	2,070(10)			O(20)-Rh(6)-N(6)	88,1(5)
Rh(4)-N(2)	2,076(11)			N(8)-Rh(7)-N(5)	86,5(5)
Rh(4)-N(3)	2,107(12)			O(24)-Rh(8)-O(21)	89,1(5)
Rh(5)-O(22)	2,056(10)			Rh(3)-Rh(5)-Rh(7)	93,19(1)
Rh(5)-N(4)	2,092(12)			Rh(5)-Rh(7)-Rh(1)	85,93(1)
Rh(6)-O(20)	2,058(10)			Rh(7)-Rh(1)-Rh(3)	95,43(1)
Rh(6)-N(6)	2,092(13)			Rh(1)-Rh(3)-Rh(5)	85,44(1)
Rh(7)-N(8)	2,105(13)			Rh(2)-Rh(4)-Rh(6)	88,39(1)
Rh(7)-N(5)	2,100(14)			Rh(4)-Rh(6)-Rh(8)	93,26(1)
Rh(8)-O(24)	2,061(11)			Rh(6)-Rh(8)-Rh(2)	84,19(1)
Rh(8)-O(21)	2,083(13)			Rh(2)-Rh(4)-Rh(6)	88,39(1)

Datos cristalográficos de $[\{\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{cod})(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)\}_4]\cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_{14}$ (6)

local name	ctb38sq
formula	$\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Rh}_8\cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_{14}$
formula weight	2049.62
color	red
crystal system	tetragonal
space group	$I4_1/a$
$a[\text{\AA}]$	28.964(4)
$b[\text{\AA}]$	28.964(4)
$c[\text{\AA}]$	8.3712(13)
$\alpha[^\circ]$	90
$\beta[^\circ]$	90
$\gamma[^\circ]$	90
$V[\text{\AA}^3]$	7023(2)
Z	4
$F(000)$	4044
$\rho_{\text{calcd}} [\text{g cm}^{-3}]$	1.939
$\mu (\text{mm}^{-1})$	1.902
crystal size[mm]	0.165 x 0.042 x 0.037
temperature [K]	100(2)
θ limits $[\circ]$	27.00
collected reflns.	39836
unique reflns. (Rint)	3845 (0.0794)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	3384
parameters/restraints	199 / 0
R_1 (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0602
wR_2 (on F^2 , all data)	0.1108
max./min. $\Delta\rho$ $[\text{e \AA}^{-3}]$	0.915 / -1.157
goodness of fit	1.260



Distancias (Å) y ángulos (°) más representativos para $[Rh_2(CO)_2(cod)(\mu-C_2H_2N_2O_2)]_4$

Rh(1)-O(1)	2,099(5)
Rh(1)-O(2)	2,101(5)
Rh(2)-N(1)	2,077(3)
Rh(2)-N(2)	2,105(3)
Rh(1)-Rh(2)	3,0061(8)

O(1)-Rh(1)-O(2)	90,89(19)
N(1)-Rh(2)-N(2)	88,4(2)

ANEXO 12 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Análisis cuantitativo

Los análisis cuantitativos de carbono, hidrógeno y nitrógeno se realizaron en un microanalizador Perkin-Elmer Series II CHNSO 2400.

Espectroscopía IR

Los espectros de infrarrojo se realizaron en los espectrofotómetros Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR Spectrometer y Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer en el rango 4000-400 cm^{-1} . Los espectros IR en disolución se midieron en el primero de ellos utilizando como soporte dos ventanas gemelas de NaCl mientras que las muestras sólidas se midieron directamente en el segundo de ellos utilizando un dispositivo ATR (Attenuated Total Reflectance).

Espectroscopía RMN

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C $\{^1\text{H}\}$, se registraron en los espectrofotómetros AV 300, AV 400 y AV 500, operando a 300.13; 400.13; y 500.13 MHz respectivamente para ^1H . Los desplazamientos químicos se dan en partes por millón (ppm) y se referencian respecto de la señal residual del disolvente deuterado utilizado. Las constantes de acoplamiento indicadas, en Hz, se refieren a acoplamiento protón-protón.

Espectroscopía de masas

Los espectros de masas se registraron en un espectrofotómetro Microflex Bruker para MALDI+ (Matrix-assisted laser desorption/ionization).

Rayos X

La determinación estructural por difracción de rayos X fue realizada sobre monocristales del compuesto, en un difractómetro BRUKER SMART con detector de área. El cálculo de las distancias interatómicas, así como de los ángulos de enlace se llevo a cabo mediante Mercury 3.0.

Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico en presencia de nitrógeno se realizó en el instrumento TGA Q5000 usando una rampa de temperatura de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.